

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

29-й ГОД ИЗДАНИЯ

1961

ТОМ 138, № 4

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

Стр.

Н. И. Ахиезер и Ю. Я. Томчук. К теории ортогональных многочленов на нескольких интервалах . . . . .	743
Д. Л. Берман. Экстремальные задачи теории полиномиальных операторов . . . . .	747
М. С. Бродский. О мультипликативном представлении некоторых аналитических оператор-функций . . . . .	751
И. И. Ибрагимов и А. С. Джафаров. О некоторых неравенствах для целой функции конечной степени и ее производных . . . . .	755
Н. Д. Казаринов. О задаче скалярной дифракции для эллиптического цилиндра и эллипсоида вращения . . . . .	759
С. Г. Крейн и Е. М. Семенов. Об одной шкале пространств . . . . .	763
Н. П. Купцов. Об условиях несамосопряженности линейного дифференциального оператора второго порядка . . . . .	767
А. И. Мальцев. Неразрешимость элементарной теории конечных групп . . . . .	771
С. П. Новиков. О вложении односвязных многообразий в евклидово пространство . . . . .	775
В. В. Петров. Об интегральных теоремах для больших уклонений . . . . .	779
В. А. Солонников. Об априорных оценках для некоторых краевых задач . . . . .	781
С. В. Успенский. О граничных свойствах функций из «весовых» классов $W_{\alpha, p}^1$ . . . . .	785
В. П. Хавин и С. Я. Хавинсон. Некоторые оценки аналитической емкости . . . . .	789
Г. С. Хованский. О представлении уравнения $f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6 = 0$ номограммой с ориентированным транспарантом в виде линейки . . . . .	793
Л. Н. Шеврин. Полугруппы с некоторыми типами структур подполугрупп . . . . .	796
А. Н. Ширяев. Обнаружение спонтанно возникающих эффектов . . . . .	799
Р. Н. Щербаков. О неголомомных конгруэнциях $\mathbb{W}$ . . . . .	802
В. И. Юдович. О некоторых оценках, связанных с интегральными операторами и решениями эллиптических уравнений . . . . .	805

#### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. С. Владимиров и В. Ф. Никитин. Об интегральном представлении Йоста — Лемана — Дайсона . . . . .	809
	737

П. Е. Краснушкин. Краевая задача распространения электромагнитных волн в сферически-слоистой анизотропной диссипативной среде . . . . .	Стр. 813
Д. В. Шарикадзе. Движение среды с конечной проводимостью при наличии плоского магнитного поля . . . . .	817

## ФИЗИКА

Э. И. Адирович и В. М. Фридкин. Закон взаимозаместимости и квазистационарность электронных процессов в фотоэлектретах . . . . .	820
В. А. Молчанов, В. Г. Тельковский и В. М. Чичеров. Угловое распределение распыленных частиц при облучении монокристалла ионным пучком . . . . .	824

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Л. И. Коган и Р. И. Энтин. Исследование концентрации углерода в альфа-фазе при промежуточном превращении аустенита . . . . .	826
--	-----

## ХИМИЯ

И. Ф. Бельский, Н. И. Шуйкин и Р. А. Караханов. О реакциях изомеризации и дегидрогенизации тетрагидрофуранового цикла . . . . .	829
В. М. Вдовин, Р. Султанов, Е. Д. Лубуж и А. Д. Петров. Кремнийорганические соединения с углеводородными мостиками между атомами кремния. Алкилирование $\omega$ -циан-алкилтриметилсиланов галоидметилтриметилсиланами . . . . .	831
В. В. Глазова и Н. Н. Курнаков. Исследование фазового равновесия в квазитройной системе $Ti - Ti_3Sn - Zr$ . . . . .	835
И. П. Гольдштейн, Н. Х. Файзи, Н. А. Словохотова, Н. Н. Гурьянова, И. М. Викторова и К. А. Кочешков. Комплексы дифенилэтилена с четыреххлористым оловом и оловоорганическими хлоридами . . . . .	839
М. П. Козина, М. Ю. Лукина, Н. Д. Зубарева, И. Л. Сафонова, С. М. Скуратов и Б. А. Казанский. Теплоты сгорания некоторых фенилциклопропанов . . . . .	843
Е. Е. Крисс и З. А. Шека. Взаимодействие некоторых редкоземельных элементов с дибутилфосфатом и их экстракционное разделение . . . . .	846
В. А. Пентегова, О. Мотл и В. Героуг. О выделении (+)- $\delta$ -кадинола из живицы <i>Pinus sibirica</i> R. Maug и его идентичности с торреолом и сесквиголом . . . . .	850
И. Б. Рабинович, В. И. Тельной, П. Н. Николаев и Г. А. Разуваев. Термодинамическое взаимодействие гексаэтилдистаннана с перекисью бензоила . . . . .	852
Я. А. Угай, Ю. Я. Долгова и Т. А. Зюбина. Интерметаллическое соединение $Cd_4Sb_3$ . . . . .	856
Р. Х. Фрейдлина, А. Б. Терентьев, Р. Г. Петрова и А. Н. Несмеянов. Перегруппировка радикалов в процессе реакций тиолов с полигалоидпропенами . . . . .	859

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. Алмазов. О спектре электрона в полимерной цепи . . . . .	863
М. М. Дубинин. Состав элементарных ячеек и предельные адсорбционные объемы дегидратированных кристаллов синтетических цеолитов . . . . .	866
С. П. Жданов и Е. В. Коромальди. Селективная сорбция на пористых стеклах . . . . .	870
В. П. Карпов и А. С. Соколик. О связи между самовоспламенением и скоростями ламинарного и турбулентного горения парафиновых углеводородов . . . . .	874
И. Е. Неймарк и В. М. Чертов. Адсорбционные и ионообменные свойства кремнеземов, модифицированных радикалом с кислотными функциями . . . . .	877
Ю. А. Сорокин и С. Я. Пшежецкий. Образование гидразина под действием $\gamma$ -излучения на аммиак в жидком и твердом состояниях . . . . .	880
В. Г. Фирсов и Б. В. Эршлер. О применимости модели Аллена к радиолизу водных растворов . . . . .	884

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Г. Т. Афанасьев и В. К. Боболев. О флегматизации взрывчатых веществ . . . . .	886
---	-----

## ГЕОЛОГИЯ

А. Д. Арманд. Новые данные о последнем оледенении на Кольском полуострове . . . . .	890
В. Д. Дибнер. Новые данные по палеогеографии антропогена Земли Франца-Иосифа в свете первых результатов радиоуглеродных исследований . . . . .	893
А. И. Животовская и Г. Ф. Шнейдер. О возрасте заунгузской свиты Туркмении . . . . .	895
П. Ф. Иванкин. Проблема пучков малых интрузий и гидротермальных струй на колчеданно-полиметаллических полях Рудного Алтая . . . . .	897



Б. А. Иванов. Центральный Сихотэ-Алиньский разлом (сдвиг) . . . . .	Стр. 900
Ю. М. Клейнер и П. В. Федоров. О бакинских отложениях предчинковой зоны Северо-Западного Устюрта . . . . .	904
И. С. Красивская. Новые данные по стратиграфии метаморфических сланцев среднего течения Малки . . . . .	906
М. П. Лысенко. О составе и свойствах лессовидных суглинков западного склона Приволжской возвышенности (на примере лессовидных суглинков района Пензы) . . . . .	910
А. В. Максимов. К вопросу о возрасте лопянецкой подсытки Украинских Карпат . . . . .	914
М. Ф. Мирчинк, Н. А. Крылов и А. И. Летавин. Верхнепермско — нижнетриасовые отложения Предкавказской платформы и сопредельных районов . . . . .	916
С. М. Цейтлин. Особенности развития плейстоценовых оледенений на северо-западе Сибирской платформы . . . . .	920

## ГИДРОГЕОЛОГИЯ

Н. П. Затенацкая. О связи химического состава подземных вод с составом поровых вод глинистых «водоупорных» пород . . . . .	924
--	-----

## ПЕТРОГРАФИЯ

В. Г. Кушев. Сподуменовые пегматиты Украины . . . . .	928
---	-----

## ПОЧВОВЕДЕНИЕ

Д. Ф. Соколов и Т. Н. Судницына. Состав и оптические свойства гуминовых кислот некоторых лесных почв . . . . .	931
--	-----

## ЭКОЛОГИЯ

Н. Д. Белый. Влияние света на развитие икры судака и тарани . . . . .	935
---	-----

## МИКРОБИОЛОГИЯ

Н. А. Красильников и Т. Ф. Куимова. Инактивация антифагового антибиотика нуклеиновыми кислотами . . . . .	938
---	-----

## БИОФИЗИКА

Б. М. Граевская и Р. Н. Щедрина. О природе некоторых структурных изменений в надпочечниках под влиянием ионизирующей радиации . . . . .	941
И. М. Шапиро и И. Б. Смирнова. Подсчет клеток с анафазными мостами и ацентрическими фрагментами как метод биологической оценки дозы облучения у млекопитающих . . . . .	945
Р. А. Шишова. Действие и последствие радиоактивного изотопа $\text{Sr}^{90}$ на растения . . . . .	948

## БИОХИМИЯ

И. Д. Иванов. Роль адсорбции в возникновении полярографической волны белков . . . . .	952
Е. И. Милоградова. Дубильные вещества тарана ( <i>Polygonum coriarium</i> Grig.) и откулака ( <i>Rumex tianschanicus</i> A. Los.) . . . . .	955
И. Г. Савкина и В. Б. Евстигнеев. Сравнение фотосенсибилизирующей активности хлорофиллов а и b в растворах . . . . .	958
А. А. Тустановский, А. Л. Зайдес, Г. В. Орловская и Г. Л. Мягкая. О развитии компонентов коллагена в эмбриогенезе . . . . .	962

## ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Ф. Л. Щепотьев, А. Я. Толстоппет и Н. К. Навалихина. Рост и морозостойкость дуба ( <i>Quercus robur</i> L.) под влиянием гиббереллина . . . . .	966
---	-----

## ЗООЛОГИЯ

А. Л. Драголи. Об особенностях питания черноморской полихеты <i>Melinna palmata</i> Grube . . . . .	970
---	-----

## ФИЗИОЛОГИЯ

С. Д. Амром. О функциональном взаимодействии анализаторных систем . . . . .	974
Г. Я. Кивман и Р. П. Порфирьева. Анализ действия антибиотиков группы тетрациклинов на активность каталазы крови и печени с точки зрения их распределения в организме . . . . .	977
М. Г. Колпаков. Изменение белкового состава плазмы крови после клинической смерти, вызванной кровопотерей . . . . .	979
Л. П. Косиченко. Влияние непрерывного освещения на суточный ритм митотической активности эпителия роговицы . . . . .	982

# CONTENTS

## MATHEMATICS

Pages

N. I. Akhiezer, Iu. J. Tomchuk. On the theory of orthogonal polynomials over several intervals . . . . .	743
D. L. Berman. Extremum problems in the theory of polynomial operators. . .	747
M. S. Brodskii. A multiplicative representation of certain analytic operator-functions . . . . .	751
I. I. Ibragimov, A. S. Dzhabarov. Some inequalities for an integral function of finite power and its derivatives . . . . .	755
N. D. Kazarinov. The problem of scalar diffraction for an elliptic cylinder and an ellipsoid of revolution . . . . .	759
S. G. Krein, E. M. Semenov. On a space scale . . . . .	763
N. P. Kuptsov. Conditions for non-selfadjointness of a second-order linear differential operator . . . . .	767
A. I. Mal'tsev. Insolubility of the elementary theory of finite groups . . . . .	771
S. P. Novikov. Imbedding of simply connected manifolds into Euclidean space . .	775
V. V. Petrov. Integral theorems for large deviations . . . . .	779
V. A. Solonnikov. A priori estimates for certain boundary value problems . . .	781
S. V. Uspenskii. The properties which functions from the $\overline{W}_{ap}^1$ «weight» classes have at the boundary . . . . .	785
V. P. Khavin, S. J. Khavinson. Some estimates of analytic capacity . . . . .	789
G. S. Khovanskii. Representation of equation $f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6 = 0$ by a nomogram having a rule for an oriented sheet . . . . .	793
L. N. Shevrin. Semigroups with certain structural types of subsemigroups . . . .	796
A. N. Shiriaev. The detection of spontaneous effects . . . . .	799
R. N. Shcherbakov. Non-holonomic $W$ congruences . . . . .	802
V. I. Iudovich. Some estimates connected with integral operators and with solutions of elliptic equations . . . . .	805

## MATHEMATICAL PHYSICS

V. S. Vladimirov, V. F. Nikitin. On Jost — Lehmann — Dyson's integral representation . . . . .	809
P. E. Krasnushkin. Boundary value problem of electromagnetic wave propagation in a spherically layered anisotropic dissipative medium . . . . .	813
D. V. Sharikadze. The motion of a finitely conducting medium in the presence of a plane magnetic field . . . . .	817

## PHYSICS

E. I. Adirovich, V. M. Fridkin. Mutual substitution law and the quasistationary state of electronic processes in photoelectrets . . . . .	820
V. A. Molchanov, V. G. Tel'kovskii, V. M. Chicherov. Angular distribution of dispersed particles on the irradiation of a single crystal by an ion beam . .	824

## TECHNICAL PHYSICS

L. I. Kogan, R. I. Entin. An investigation of carbon concentration in the alpha-phase on intermediate transformation of austenite . . . . .	826
---	-----

## CHEMISTRY

I. F. Bel'skii, N. I. Shuikin, R. A. Karakhanov. Reactions involving the isomerization and dehydrogenation of the tetrahydrofuran cycle . . . . .	829
V. M. Vdovin, R. Sultanov, E. D. Lubuzh, A. D. Petrov. Organosilicon compounds with hydrocarbon bridges between silicon atoms. Alkylation of $\omega$ -cyan-alkyltrimethylsilanes by halogenmethyl-trimethylsilanes . . . .	831
V. V. Glazova, N. N. Kurnakov. An investigation of the phase equilibrium in the quasiternary system of $Ti - Ti_3Sn - Zr$ . . . . .	835
I. P. Gol'dstein, N. Kh. Faizi, N. A. Slovkhotova, E. N. Gurianova, I. M. Viktorova, K. A. Kocheshkov. Diphenyl ethylene complexes with tin tetrachloride and organotin chlorides . . . . .	839
M. P. Kozina, M. Iu. Lukina, N. D. Zubareva, I. L. Safonova, S. M. Skuratov, B. A. Kazanskii. Burning heats of some phenylcyclopropanes . . . . .	843
E. E. Kriss, Z. A. Sheka. Interaction of some rare-earth elements with dibutylphosphate and their separation by extraction . . . . .	846
V. A. Pentegova, O. Motl, V. V. Gerout. Isolation of (+)- $\delta$ -cadinol from the galipot resin of <i>Pinus sibirica</i> R. Mayr and its identity with torreyol and sesquigoyol . . . . .	850



I. B. Rabinovich, V. I. Tel'noi, P. N. Nikolaev, G. A. Razuvaev. The thermochemistry of the interaction between hexaethyldistannane and benzoyl peroxide . . . . .	852
J. A. Ugai, Iu. J. Dolgova, T. A. Ziubina. The intermetallic compound of $Cd_4Sb_3$ . . . . .	856
K. Kh. Freidlina, A. B. Terentiev, R. G. Petrova, A. N. Nesmeyanov. Regrouping of radicals in the reactions of thiols with polyhalogenpropenes . . . . .	859

## PHYSICAL CHEMISTRY

A. B. Almazov. Electron spectrum in a polymeric chain . . . . .	863
M. M. Dubinin. The composition of elementary cells and the limit adsorption volumes of dehydrated synthetic zeolite crystals . . . . .	866
S. P. Zhdanov, E. V. Koromal'di. Selective sorption on porous glass . . . . .	870
V. P. Karpov, A. S. Sokolik. The relationship between the self-inflammation of paraffins and their rates of laminar and turbulent burning . . . . .	874
I. E. Neimark, V. M. Chertov. Adsorptive and ion-exchange properties of silica modified by a radical with acid functions . . . . .	877
Iu. A. Sorokin, S. J. Pshezhetskii. The formation of hydrozine by the action of $\gamma$ -rays on liquid and solid ammonia . . . . .	880
V. G. Firsov, B. V. Ershler. The applicability of Allen's model to the radiolysis of aqueous solutions . . . . .	884

## CHEMICAL TECHNOLOGY

G. T. Afanasiev, V. K. Bobolev. Phlegmatization of explosives . . . . .	886
---	-----

## GEOLOGY

A. D. Armand. Recent data on the last glaciation of the Kola Peninsula . . . . .	890
V. D. Dibner. Recent data on the paleogeography of the Anthropogene at the Franz Joseph land in the light of the first results obtained with the aid of the radioactive carbon method . . . . .	893
A. I. Zhivotovskaia, G. F. Shneider. On the age of the Zaunguz series of Turkmenia . . . . .	895
P. F. Ivankin. Problems of small cluster intrusions and hydrothermal jets on chalkopyrite polymetallic fields of mountainous Altai . . . . .	897
B. A. Ivanov. The central fault of Sikhote-Alin . . . . .	900
Iu. M. Kleiner, P. V. Fedorov. On the Baku deposits of the Predchinkov zone of the North-Western Ustiurt . . . . .	904
I. S. Krasivskaia. Recent data concerning the stratigraphy of metamorphic schists in the middle reaches of the Malka river . . . . .	906
M. P. Lysenko. On the composition and properties of loess-like loams of the western slope of the near-Volga elevation (exemplified by loess-like loams of the Penza region) . . . . .	910
A. V. Maximov. A contribution to the problem as to the age of the Lopianets member of the Ukrainian Carpathians . . . . .	914
M. F. Mirchink, N. A. Krylov, A. I. Letavin. Upper Permian — Lower Triassic deposits of the Cis-Caucasian platform and of the contiguous regions . . . . .	916
S. M. Tseitlin. Some peculiar features in the development of the Pleistocene glaciations in the North-West of the Siberian platform . . . . .	920

## HYDROGEOLOGY

N. P. Zatenatskaia. On the relation of the chemical composition of subsoil waters to that of pore waters of argillaceous «waterproof» rocks . . . . .	924
---	-----

## PETROGRAPHY

V. G. Kushev. Spodumene pegmatites of the Ukrain . . . . .	928
--	-----

## SOIL SCIENCE

D. F. Sokolov, T. N. Sudnitsyna. Composition and optic properties of humic acids of certain forest soils . . . . .	931
--	-----

## ECOLOGY

N. D. Belyi. Effect of light on the development of zander ( <i>Lucioperca lucioperca</i> (L.)) and taronya ( <i>Rutilus rutilus heckeli</i> (Nordmann)) roe . . . . .	935
---	-----

## MICROBIOLOGY

N. A. Krasil'nikov, T. F. Kuimova. The inactivation of antiphagal antibiotic by nucleic acids . . . . .	938
---	-----

B. M. Graevskaia, R. N. Shchedrina. On the nature of certain structural changes in adrenals following exposure to ionizing radiation . . . . .	941
I. M. Shapiro, I. B. Smirnova. Calculation of cells bearing anaphatic bridges and acentric fragments, as a method for biological evaluation of the irradiation dose in mammals . . . . .	945
R. A. Shirshova. Effect and aftereffect of the radioactive strontium isotope $Sr^{90}$ on plants . . . . .	948

## BIOCHEMISTRY

I. D. Ivanov. The role played by adsorption in the origin of the polarographic protein wave . . . . .	952
E. I. Milogradova. Tannic substances in <i>Polygonum coriarium</i> Grig. and <i>Rumex tianschanicus</i> A. Los . . . . .	955
I. G. Savkina, V. B. Evstigneev. Comparison of the photosensibilizing activities of a and b chlorophylls in solutions . . . . .	958
A. A. Tustanovskii, A. L. Zaides, G. V. Orlovskaja, G. L. Miagkaia. On the development of collagen components in the course of embryogeny . . . . .	962

## PLANT PHYSIOLOGY

F. L. Shchepotiev, A. J. Tolstoplet, N. K. Navalikhina. Growth and frostresistance in <i>Quercus robur</i> L., acted upon with gibberelline . . . . .	966
---	-----

## ZOOLOGY

A. L. Dragoli. Data on the peculiar mode of nutrition in the Black Sea polychaeta <i>Melinna palmata</i> Grube . . . . .	970
--	-----

## PHYSIOLOGY

S. D. Amrom. On the functional interaction of analyser systems . . . . .	974
G. J. Kivman, R. P. Porfirieva. An analysis of the effect of antibiotics of the tetracycline group on catalase activity of blood and liver, viewed from the standpoint of their distribution in the organism . . . . .	977
M. G. Kolpakov. Variations observed in protein content of blood serum following clinical death caused by hemorrhage . . . . .	979
L. P. Kosichenko. Effect of continuous illumination on the 24-hours rythm of mitotic activity of cornea epithelium . . . . .	982

## ПОПРАВКИ

В статье А. Н. Севченко, Г. П. Гуриновича и К. Н. Соловьева «Некоторые особенности поляризации флуоресценции порфиринов», помещенной в ДАН, т. 133, № 3, 1960 г., переставлены местами рисунки 1 и 2: подпись рис. 1 соответствует рис. 2 и наоборот.

В статье Т. К. Горышиной и Ю. Н. Нешатаева «К изучению микроклимата дубового леса», помещенной в ДАН, т. 133, № 5, 1960 г. подписи к рисункам 1, 2, 3 следует читать: Рис. 1. Суточные колебания температуры воздуха и почвы в дубовом лесу в ясный день (а) и в пасмурный (б)

Рис. 2. Влажность воздуха в дубовом лесу весной в ясный день (а) и в пасмурный день (б)

Рис. 3. Температура воздуха и почвы в дубовом лесу летом в ясный день (а) и в пасмурный день (б)



Н. И. АХИЕЗЕР и Ю. Я. ТОМЧУК

# К ТЕОРИИ ОРТОГОНАЛЬНЫХ МНОГОЧЛЕНОВ НА НЕСКОЛЬКИХ ИНТЕРВАЛАХ

(Представлено академиком С. Н. Бернштейном 21 I 1961)

1. Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению многочленов, ортогональных на системе интервалов ( $E$ )

$$[-1, \alpha_1], [\beta_1, \alpha_2], \dots, [\beta_p, 1],$$

которое было начато в статье (1). В этой статье плоскость  $z$ , разрезанная вдоль  $E$ , обозначена  $\mathfrak{G}$ , второй ее экземпляр  $\mathfrak{G}'$  и построенная с их помощью риманова поверхность  $\mathfrak{F}$ . Если  $c$  — точка на  $\mathfrak{G}$ , то лежащая «под ней» точка  $\mathfrak{G}'$  обозначается  $c'$ , и наоборот. Далее,

$$S(z) = (z - \alpha_1)(z - \alpha_2) \dots (z - \alpha_p), \\ \sqrt{R(z)} = \sqrt{(z + 1)(z - \alpha_1)(z - \beta_1) \dots (z - 1)},$$

причем в точке  $x > 1$  на  $\mathfrak{G}$  радикал имеет положительное значение. Наконец, многочлены степени  $n$  с равными 1 старшими коэффициентами, ортогональные относительно весов  $\frac{S(x)}{\sqrt{-R(x)}} \frac{1}{t(x)}, \frac{\sqrt{-R(x)}}{S(x)} \frac{1}{t(x)}$  ( $x \in E$ ), обозначены соответственно  $T_n(x; t)$ ,  $U_n(x; t)$ .

В (1) рассмотрена функция  $p(z, \sqrt{R(z)}) = T_n(z; P) - \frac{\sqrt{R(z)}}{S(z)} U_{n+1}(z; P)$ , где  $P(z)$  — многочлен четной степени  $p < n$ , положительный на  $E$ , и показано, что все полюсы этой функции, а также все корни за исключением  $p$  из них (эти  $p$  корней названы произвольными) известны наперед. Мы будем в дальнейшем предполагать, что многочлен  $P(z)$  положителен не только на  $E$ , но и во всем интервале  $[-1, 1]$ . При этом предположении произвольные корни функции  $p(z, \sqrt{R(z)})$  лежат в интервалах  $[\alpha_k, \beta_k]$  по одному в каждом, причем некоторые на листе  $\mathfrak{G}$  (назовем их  $\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_\lambda$ ), а остальные на листе  $\mathfrak{G}'$  (их обозначим  $\gamma'_{\lambda+1}, \gamma'_{\lambda+2}, \dots, \gamma'_p$ ). Пусть далее, как и в (1)  $a_1, a_2, \dots, a_p$  обозначают точки на листе  $\mathfrak{G}$ , в которых многочлен  $P(z)$  обращается в нуль.

2. По параметрам  $a_j, \gamma_k, \gamma'_i$  можно построить функцию  $p(z, \sqrt{R(z)})$ , а значит, и ортогональные многочлены  $T_n(x, P)$ ,  $U_{n-1}(x, P)$ . Это делается с помощью абелевых интегралов, принадлежащих  $\mathfrak{F}$ . А именно, положим

$$h(z) = \exp \left\{ \int_1^z \frac{M(z)}{\sqrt{R(z)}} dz \right\}, \quad h(z; c) = \exp \left\{ \int_1^z \left[ \frac{\sqrt{R(z)} + \sqrt{R(c)}}{z - c} + M_c(z) \right] \frac{dz}{2\sqrt{R(z)}} \right\},$$

где  $c$  — произвольная конечная точка поверхности  $\mathfrak{F}$ , а  $M(z)$ ,  $M_c(z)$  — многочлены степени  $p$  от  $z$  с равными 1 старшими коэффициентами, которые определяются требованием, чтобы функции  $h(z)$ ,  $h(z; c)$  имели на  $\mathfrak{F}$  однозначный модуль\*. Единственным (и притом простым) полюсом

\* Например, для определения коэффициентов многочлена  $M(z)$  получается система уравнений  $\int_{\alpha_k}^{\beta_k} \frac{M(z)}{\sqrt{R(z)}} dz = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, p)$ ,

каждой из функций  $h(z)$ ,  $h(z; c)$  является точка  $z = \infty$  (на  $\mathfrak{G}$ ); единственным же корнем (также простым) для функции  $h(z)$  является точка  $z = \infty'$ , а для функции  $h(z; c)$  — точка  $c$ . Заметим, что величина

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \frac{z}{h(z)} = \lim_{z \rightarrow \infty'} zh(z) = \exp \left\{ \int_1^{\infty} \left[ \frac{1}{x} - \frac{M(x)}{\sqrt{R(x)}} \right] dx \right\} = \tau$$

есть трансфинитный диаметр множества  $E$ . Многочлен  $M(z)$  входит в состав еще одного важного функционала, который можно назвать средним геометрическим значением заданной на  $E$  (положительной) функции. Пусть функция  $\varphi(x)$  ( $x \in E$ ) положительна и непрерывна. В таком случае существует одна и только одна функция  $\Phi(z)$ , регулярная в области  $\mathfrak{G}$  и отличная в ней от нуля, модуль которой однозначен, непрерывен вплоть до границы  $\mathfrak{G}$  и удовлетворяет на ней соотношению  $|\Phi(x)| = \varphi(x)$  ( $x \in E$ ). Значение этого модуля в точке  $z = \infty$  и есть упомянутый только что функционал. Он выражается при помощи многочлена  $M(z)$  в виде

$$|\Phi(\infty)| = \exp \left\{ \frac{1}{\pi} \int_E \frac{M(x)}{\sqrt{-R(x)}} \ln \varphi(x) dx \right\} \equiv \mathfrak{G}[\varphi(x)],$$

где  $\sqrt{-R(x)}$  имеет в интервале  $(\beta_p, 1)$  положительное значение\*.

Упомянутое выше параметрическое представление функции  $p(z, \sqrt{R(z)})$  имеет вид

$$p(z, \sqrt{R(z)}) = \frac{A}{[h(z)]^n} \prod_{j=1}^p h(z; a_j) \left[ \prod_{k=1}^p h(z; \alpha_k) \right]^{-1} \prod_{k=1} h(z; \gamma_k) \prod_{i=\lambda+1}^p h(z; \gamma_k^i), \quad (1)$$

где  $A$  — положительная постоянная и, как указано выше,  $n > p$ . Для вычисления постоянной  $A$  служит равенство

$$\lim_{z \rightarrow \infty'} z^{-n} p(z, \sqrt{R(z)}) = 2.$$

Затем можно вычислить величину

$$N_n[P] = \lim_{z \rightarrow \infty} \frac{p(z, \sqrt{R(z)}) z^n}{P(z)},$$

которая является нормировочным коэффициентом, а именно:

$$N_n[P] = \frac{1}{\pi} \int_E [T_n(x; P)]^2 \frac{S(x)}{\sqrt{-R(x)}} \frac{dx}{P(x)} = \frac{1}{\pi} \int_E [U_{n-1}(x; P)]^2 \frac{\sqrt{-R(x)}}{S(x)} \frac{dx}{P(x)}.$$

\* При  $p = 0$ , т. е. в случае, когда  $E$  есть интервал  $[-1, 1]$ , этот функционал принимает вид  $\exp \left\{ \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \frac{\ln \varphi(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx \right\}$  и был впервые введен Г. Сеге (2). Заметим также, что в случае, когда

$$\int_E \ln \varphi(x) \frac{x^k dx}{\sqrt{-R(x)}} = 0 \quad (k = 0, 1, \dots, p-1), \quad (*)$$

функция  $\Phi(z)$  строится весьма просто, а именно:

$$\Phi(z) = \exp \left\{ \frac{1}{\pi} \int_E \frac{\sqrt{R(z)}}{\sqrt{-R(\xi)}} \frac{\ln \varphi(\xi)}{z - \xi} d\xi \right\}.$$

Правая часть этой формулы представляет введенный в статье (1) оператор  $A[z; f(x)]$ , если положить  $f(x) = [\varphi(x)]^2$ . Отметим, наконец, что при выполнении условий (\*) можно заменить в функционале  $\mathfrak{G}[\varphi(x)]$  многочлен  $M(x)$  многочленом  $S(x)$ , который входит в функционал  $G[f(x)]$  статьи (1).



Окончательные выражения функционала  $N_n[P]$  и константы  $A$  имеют вид

$$N_n[P] = 2\tau^{2n} \mathfrak{G} \left[ \frac{1}{P(x)} \right] \Gamma(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_p), \quad A = 2\tau^n \mathfrak{G} \left[ \sqrt{\frac{P(1)}{P(x)}} \right] \Gamma^*(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_p),$$

где последние множители зависят только от написанных аргументов, и можно указать такую конечную константу  $L > 1$ , что всегда

$$\frac{1}{L} < \Gamma(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_p) < L, \quad \frac{1}{L} < \Gamma^*(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_p) < L.$$

Из представления (1) вытекает, что при любом  $x \in E$  и любом  $n > p$

$$|\sqrt{S(x)} T_n(x; P)| < C \sqrt{P(x)} \sqrt{N_n[P]},$$

где  $C$  зависит лишь от множества  $E$ .

3. Возьмем теперь произвольную непрерывную положительную функцию  $t(x)$  ( $x \in E$ ) и рассмотрим разность

$$T_n(x; t) - T_n(x; P) = D_n(x), \quad (2)$$

где  $P(x)$  — положительный в интервале  $[-1, 1]$  многочлен четной степени  $p < n$ , которым мы в дальнейшем распорядимся. С помощью простых преобразований найдем, что

$$D_n(x) = \int_E T_n(\xi, t) \frac{K_n(x, \xi)}{x - \xi} \left[ \frac{1}{P(\xi)} - \frac{1}{t(\xi)} \right] \frac{S(\xi) d\xi}{V - R(\xi)}, \quad (3)$$

где ядро  $K_n(x, \xi)$  есть многочлен степени  $n$  по обоим переменным, равный нулю при  $x = \xi$  и удовлетворяющий неравенству

$$|\sqrt{S(x)} \sqrt{S(\xi)} K_n(x, \xi)| < C \sqrt{P(x)} \sqrt{P(\xi)} \quad (x \in E, \xi \in E),$$

где  $C$  зависит лишь от множества  $E$ .

**Теорема 1.** Если положительная функция  $t(x)$  ( $x \in E$ ) непрерывно дифференцируема и модуль непрерывности  $\omega_1(\delta)$  ее первой производной удовлетворяет условию

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \omega_1\left(\frac{1}{n}\right) \ln n = 0,$$

то для всех достаточно больших  $n$  и любого  $x \in E$

$$|\sqrt{S(x)} T_n(x, t)| < C \tau^n \sqrt{t(x)} \mathfrak{G} [1/\sqrt{t(x)}], \quad (4)$$

где  $C$  — константа, зависящая лишь от множества  $E$ .

Для доказательства этой теоремы заметим, что при любом натуральном  $n$  можно построить многочлены  $P_j(x)$  степени  $p = 2 \left\lfloor \frac{n-1}{2} \right\rfloor$ , удовлетворяющие при каждом  $x \in E$  неравенствам

$$|t(x) - P_0(x)| \leq K \left\{ \frac{\sqrt{1-x^2}}{n} + \frac{1}{n^2} \right\} \omega_1\left(\frac{1}{n}\right),$$

$$|t(x) - P_i(x)| \leq K \left\{ \frac{\sqrt{(x-\alpha_i)(x-\beta_i)}}{n} + \frac{1}{n^2} \right\} \omega_1\left(\frac{1}{n}\right) \quad (i = 1, 2, \dots, p),$$

где  $K$  — абсолютная постоянная. Существование этих многочленов вытекает из одного результата А. Ф. Тимана<sup>(3)</sup>, уточняющего теорему Джексона. Положим, например, что мы хотим доказать неравенство (4) в интервалах  $[1/2(\beta_{k-1} + \alpha_k), \alpha_k]$ ,  $[\beta_k, 1/2(\beta_k + \alpha_{k+1})]$ . В таком случае следует взять в формуле (2) в качестве многочлена  $P(x)$  многочлен  $P_k(x)$ . Применяя обычные в таких случаях оценки интегралов вида (3), найдем,

что в каждом из упомянутых интервалов

$$|\sqrt{S(x)} D_n(x)| < C \omega_1\left(\frac{1}{n}\right) \ln n \cdot \sqrt{t(x)} \sup_{x \in E} \frac{|\sqrt{S(x)} T_n(x; t)|}{\sqrt{t(x)}}.$$

Отсюда утверждение теоремы получается без всякого труда.

**Лемма.** Пусть для непрерывно положительной функции  $t(x)$  ( $x \in E$ ) существует многочлен  $p_n(x)$  четной степени  $< n$ , положительный при  $-1 \leq x \leq 1$  и такой, что всюду в  $E$

$$\left| 1 - \frac{p_n(x)}{t(x)} \right| < \left[ \frac{\sqrt{|R(x)|}}{n} + \frac{1}{n^2} \right] \frac{\varepsilon_n}{\ln n}.$$

В таком случае всюду в  $E$

$$|T_n(x; t) - T_n(x; p_n)| < C \sqrt{p_n(x)} \sqrt{N_n[p_n]} \varepsilon_n,$$

где константа  $C$  зависит только от множества  $E$ .

С помощью этой леммы и основного результата статьи <sup>(1)</sup> доказывается следующая:

**Теорема 2.** Пусть положительная функция  $t(x)$  ( $x \in E$ ) имеет непрерывную вторую производную, модуль непрерывности которой удовлетворяет соотношению  $\lim_{n \rightarrow \infty} \omega_2\left(\frac{1}{n}\right) \ln n = 0$ . Пусть, далее,  $P(x)$  — какой-нибудь многочлен четной степени, положительный в интервале  $[-1, 1]$  и такой, что

$$\int_E \ln t(x) \frac{x^k dx}{\sqrt{-R(x)}} = \int_E \ln P(x) \frac{x^k dx}{\sqrt{-R(x)}} \quad (k = 0, 1, 2, \dots, \rho - 1).$$

В таком случае при  $n \rightarrow \infty$  справедливо равномерно на  $E$  асимптотическое равенство

$$\begin{aligned} & \frac{T_n(x; t)}{\sqrt{t(x)} \sqrt{N_n^*[t]}} \sim \\ & \sim \frac{1}{\sqrt{P(x)} \sqrt{N_n[P]}} \left\{ T_n(x; P) \cos \psi(x) - \frac{\sqrt{-R(x)}}{S(x)} U_{n-1}(x; P) \sin \psi(x) \right\}, \end{aligned}$$

где

$$N_n^*[t] = N_n[P] \mathfrak{G}[P(x)/t(x)]$$

и при  $n \rightarrow \infty$

$$N_n^*[t] \sim N_n[t] \equiv \frac{1}{\pi} \int_E [T_n(x; t)]^2 \frac{S(x)}{\sqrt{-R(x)}} \frac{dx}{t(x)},$$

а  $\psi(x)$  определяется формулой

$$\psi(x) = \frac{1}{2\pi} \text{V. P.} \int_E \frac{\sqrt{-R(x)} \ln \frac{t(\xi)}{P(\xi)}}{\sqrt{-R(\xi)} (x - \xi)} d\xi.$$

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
19 I 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. И. Ахизер, ДАН, 134, № 1 (1960). <sup>2</sup> G. Szegő, Orthogonal polynomials, 1939. <sup>3</sup> А. Ф. Тиман, ДАН, 78, № 1 (1951).



Д. Л. БЕРМАН  
ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ ТЕОРИИ ПОЛИНОМИАЛЬНЫХ  
ОПЕРАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 21 I 1961)

1. Настоящая заметка посвящена экстремальным задачам теории полиномиальных операторов для пространства  $\tilde{C}$   $2\pi$ -периодических непрерывных функций с нормой  $\|f\| = \max_{0 \leq x < 2\pi} |f(x)|$ . Далее  $k$  — целое число,  $k \geq 0$ ;  $n$  и  $m$  — натуральные числа;  $f^{(k)}(x)$  —  $k$ -я производная от  $f(x)$ ; полиномы всюду имеются в виду тригонометрические.

2. Теорема 1. Пусть  $\Omega_n^{(k)}$  — множество всех линейных операторов  $U_n(f, x)$  из  $\tilde{C}$  в  $\tilde{C}$ , обладающих свойством

$$U_n(f, x) = f^{(k)}(x), \quad (1)$$

если  $f(x)$  — полином порядка  $\leq n$ . Положим  $\rho_n^{(k)} = \inf_{U_n \in \Omega_n^{(k)}} \|U_n\|$ . Справедливы

равенства  $\rho_n^{(k)} = n^k$ ,  $k = 0, 1, 2, \dots$ . Для любого  $k$  можно указать такую операцию  $\bar{U}_n \in \Omega_n^{(k)}$ , что  $\|\bar{U}_n\| = \rho_n^{(k)}$ .

Доказательство. Для определенности рассмотрим случай четного  $k$ . Согласно свойству (1) операторов  $U_n(j, x)$   $U_n(\cos n\theta) = \pm n^k \cos n\theta$ . Поэтому  $\|U_n\| \geq n^k$ . Стало быть,  $\rho_n^{(k)} \geq n^k$ . Рассмотрим теперь оператор

$$U_n(f, x) = \sum_{j_1, j_2, \dots, j_k} f(x + x_{j_1} + x_{j_2} + \dots + x_{j_k}) r_{j_1} r_{j_2} \dots r_{j_k}, \\ 1 \leq j_s \leq 2n; s = 1, 2, \dots, k, \quad (2)$$

где  $r_{j_s} = (-1)^{j_s-1} \frac{1}{2n \sin^2 x_{j_s}/2}$ ;  $x_{j_s} = \frac{2j_s-1}{2n} \pi$ .

С помощью известного тождества Рисса (1) легко убедиться, что оператор (2) — из  $\Omega_n^{(k)}$ . Так как (1)  $\sum_{j_s=1}^{2n} |r_{j_s}| = n$ ,  $s = 1, 2, \dots, k$ , то норма

оператора (2) равна  $n^k$ . Поэтому при  $k \geq 1$  оператор (2) является экстремальным. Если  $k = 0$ , то экстремальным является тождественный оператор.

Наряду с множеством операторов  $\Omega_n^{(k)}$  введем множество  $\Omega_{n,n}^{(k)}$  линейных операторов  $U_{n,n}(f, x)$  из  $\tilde{C}$  в  $\tilde{C}$ , обладающих свойствами: 1) для любой  $f \in \tilde{C}$   $U_{n,n}(f, x)$  есть полином порядка  $\leq n$ ; 2) если  $f(x)$  — полином порядка  $\leq n$ , то  $U_{n,n}(f, x) = f^{(k)}(x)$ .

Положим  $\rho_{n,n}^{(k)} = \inf_{U_{n,n} \in \Omega_{n,n}^{(k)}} \|U_{n,n}\|$ . Поскольку  $\Omega_{n,n}^{(k)} \subset \Omega_n^{(k)}$ , то  $\rho_{n,n}^{(k)} \geq \rho_n^{(k)}$ .

Возникает естественный вопрос об асимптотической оценке отношения  $\rho_{n,n}^{(k)} / \rho_n^{(k)}$ , когда  $n \rightarrow \infty$ . Решение этого вопроса дается теоремой 2.

Теорема 2. Пусть  $k$  — фиксированное целое число, удовлетворяющее условиям  $k \geq 0$ . Тогда справедливо равенство

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left( \frac{\rho_{n,n}^{(k)}}{\rho_n^{(k)}} : \frac{4}{\pi^2} \ln n \right) = 1.$$

Рассмотрим теперь множество  $\Omega_{n,n+m}^{(\Phi)}$  линейных операторов  $U_{n,n+m}(f, x)$  из  $\tilde{C}$  в  $\tilde{C}$ , обладающих свойствами: 1) для любой  $f \in \tilde{C}$   $U_{n,n+m}(f, x)$  полином порядка  $\leq (n+m)$ ; 2) если  $T$  — полином порядка не выше  $n$ , то

$$U_{n,n+m}(T, x) = \sigma^{(\Phi)}(T, x), \quad \sigma^{(\Phi)}(f, x) = \int_0^{2\pi} f(x+t) \Phi(t) dt, \quad (3)$$

где  $\Phi(t)$  — заданный полином порядка  $\leq (n+m)$ .

Если в качестве полинома  $\Phi(t)$  взять ядро Валле-Пуссена  $V_{n,m}(t)$

$$V_{n,m}(t) = \frac{1}{\pi(m+1)} \sin\left(n + \frac{m+1}{2}\right) t \sin \frac{m+1}{2} t : \sin^2 \frac{t}{2},$$

то равенство (3) принимает вид

$$U_{n,n+m}(T, x) = T(x) \quad (4)$$

для любого полинома  $T(x)$  порядка не выше  $n$ . Важнейшая операция вида  $U_{n,n+m}(f, x)$  со свойством (4) — частная сумма Валле-Пуссена

$$\sigma_{n,m}^{(V)}(f) = \frac{1}{m+1} \sum_{k=n}^{n+m} S_k(f),$$

где  $S_k(f)$  — частная сумма порядка  $k$  ряда Фурье функции  $f(x)$ . К операциям вида  $U_{n,n+m}(f, x)$  со свойством (4) относятся также известные интерполяционные процессы С. Н. Бернштейна<sup>(2)</sup>.

Теорема 3. Пусть  $\rho_{n,n+m}^{(\Phi)} = \inf_{U_{n,n+m} \in \Omega_{n,n+m}^{(\Phi)}} \|U_{n,n+m}\|$ . Тогда справедливо равенство

$$\rho_{n,n+m}^{(\Phi)} = \inf_{\alpha_k, \beta_k} I_{\Phi}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m),$$

где

$$I_{\Phi}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m) = \int_0^{2\pi} \left| S_n(\Phi, t) + \sum_{j=1}^m (\alpha_j \cos(n+j) + \beta_j \sin(n+j)t) \right| dt. \quad (5)$$

Если интеграл (5) достигает минимума при  $\alpha_j = \alpha_j^{(0)}$ ,  $\beta_j = \beta_j^{(0)}$ ,  $j = 1, 2, \dots, m$ , то экстремальная операция вычисляется по формуле

$$\bar{U}_{n,n+m}(f, x) = \int_0^{2\pi} f(x+t) \left[ S_n(\Phi, t) + \sum_{j=1}^m (\alpha_j^{(0)} \cos(n+j)t + \beta_j^{(0)} \sin(n+j)t) \right] dt. \quad (6)$$

То есть:

$$\|\bar{U}_{n,n+m}\| = \rho_{n,n+m}^{(\Phi)}.$$

Наметим доказательство этой теоремы. В<sup>(3)</sup> доказано, что для любой  $U_{n,n+m} \in \Omega_{n,n+m}^{(\Phi)}$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} U_{n,n+m}[f(z+t), x-t] dt &= \sigma^{(\Phi)}(S_n(f), x) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{k=n+1}^{n+m} (A_k \cos kx + B_k \sin kx), \end{aligned} \quad (7)$$

где  $A_k = \delta_k b_k + \gamma_k a_k$ ;  $B_k = \delta_k b_k' - \gamma_k a_k'$ ;  $a_k$  и  $b_k$  — коэффициенты Фурье  $f(x)$ ;  $\delta_k$  и  $\gamma_k$  — числа, зависящие лишь от  $U_{n,n+m}$ . Поскольку  $\sigma^{(\Phi)}(S_n(f), x) = S_n(\sigma^{(\Phi)}(f), x)$ , то равенство (7) принимает вид

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} U_{n,n+m}[f(z+t), x-t] dt =$$



$$= S_n(\sigma^{(\Phi)}(f), x) + \frac{1}{2} \sum_{k=n+1}^{n+m} (A_k \cos kx + B_k \sin kx).$$

Отсюда легко вывести, что

$$\|U_{n,n+m}\| \geq \inf_{\alpha_k, \beta_k} I_{\Phi}(\alpha_1, \dots, \alpha_m, \beta_1, \dots, \beta_m).$$

Значит,

$$\rho_{n,n+m}^{(\Phi)} \geq \inf_{\alpha_k, \beta_k} I_{(\Phi)}(\alpha_1, \dots, \alpha_m, \beta_1, \dots, \beta_m). \quad (8)$$

Если интеграл (5) достигает минимума при  $\alpha_j = \alpha_j^{(0)}$ ,  $\beta_j = \beta_j^{(0)}$ ,  $j = 1, 2, \dots, m$ , то для операции  $\bar{U}_{n,n+m}(f, x)$ , определяемой по (6), имеет

$$\|\bar{U}_{n,n+m}\| = I_{\Phi}(\alpha_1^{(0)}, \dots, \alpha_m^{(0)}, \beta_1^{(0)}, \dots, \beta_m^{(0)}). \quad (9)$$

Из (8) и (9) вытекает теорема 3.

**Теорема 4.** Пусть  $\Omega_{n,n+m}^{(k)}$  есть множество операторов  $U_{n,n+m}(f, x)$  из  $\tilde{C}$  в  $\tilde{C}$ , обладающих свойствами: 1) для любой  $f \in \tilde{C}$   $U_{n,n+m}(f, x)$  есть полином порядка  $\leq (n+m)$ ; 2) если  $f(x)$  — полином порядка  $\leq n$ , то  $U_{n,n+m}(f, x) = f^{(k)}(x)$ . Положим  $\rho_{n,n+m}^{(k)} = \inf_{U_{n,n+m} \in \Omega_{n,n+m}^{(k)}} \|U_{n,n+m}\|$ . Тогда

$$\rho_{n,n+m}^{(k)} = \inf_{\alpha_k, \beta_k} I(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k),$$

где \*

$$I = I(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_k, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \left| D_n^{(k)}(t) + \sum_{j=1}^m (\alpha_j \cos(n+j)t + \beta_j \sin(n+j)t) \right| dt. \quad (10)$$

Если интеграл (10) достигает наименьшего значения при  $\alpha_j = \alpha_j^{(1)}$ ,  $\beta_j = \beta_j^{(1)}$ ,  $j = 1, 2, \dots, m$ , то экстремальной является операция

$$\bar{U} = \bar{U}_{n,n+m}(f, x) =$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x+t) \left[ D_n^{(k)}(t) + \sum_{j=1}^m (\alpha_j^{(1)} \cos(n+j)t + \beta_j^{(1)} \sin(n+j)t) \right] dt.$$

Эта теорема непосредственно вытекает из теоремы 3, если заметить, что множество операторов  $\Omega_{n,n+m}^{(k)}$  является частным случаем множества операторов  $\Omega_{n,n+m}^{(\Phi)}$ , когда  $\Phi(t) = \frac{1}{\pi} D_n^{(k)}(t)$ .

Особый интерес представляют частные случаи теоремы 4, когда  $k=0$  и  $k=1$ . Рассмотрим сперва случай  $k=0$ . Поскольку  $D_n(t)$  — четная функция, то  $\rho_{n,n+m}^{(0)}$  вычисляется по формуле

$$\rho_{n,n+m}^{(0)} = \frac{2}{\pi} \inf_{\alpha} \int_0^{\pi} \left| D_n(t) + \sum_{j=1}^m \alpha_j \cos(n+j)t \right| dt. \quad (11)$$

\*  $D_n(t)$  — ядро Дирихле.

Если интеграл из правой части (11) достигает минимума при  $\alpha_j = \tilde{\alpha}_j$ ,  $j = 1, 2, \dots, m$ , то экстремальная операция находится по формуле

$$\bar{U} = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x+t) \left[ D_n(t) + \sum_{j=1}^m \alpha_j \cos(n+j)t \right] dt. \quad (12)$$

Итак: среди всех линейных операций из  $\tilde{C}$  в  $\tilde{C}$ , переводящих функции из  $\tilde{C}$  в полиномы порядка  $(n+m)$  и сохраняющих полиномы порядка  $n$ , операция (12) обладает наименьшей нормой.

Как известно, числа  $\tilde{\alpha}_j$  можно найти из равенств

$$\int_0^\pi \text{sign} \left[ D_n(t) + \sum_{j=1}^m \tilde{\alpha}_j \cos(n+j)t \right] \cos(n+i)t dt = 0, \quad i = 1, 2, \dots, m.$$

Отсюда непосредственной проверкой убеждаемся в том, что при  $n$ , кратном  $(m+1)$ , экстремальная операция совпадает с частной суммой Валле-Пуссена  $\sigma_{n,m}^{(V)}(f)$  (по данному поводу см. также (4)). Между прочим, этот результат непосредственно вытекает из неравенства (14) заметки (3), если учесть простое замечание, что при  $n$ , кратном  $(m+1)$ , разложение функции  $\text{sign} V_{n,m}(t)$  в ряд Фурье не содержит членов с  $\cos jt$ , где  $n+1 \leq j \leq n+m$ . Рассмотрим теперь случай, когда  $k=1$  и  $m = n-1$ . С помощью теоремы 4 получим теорему:

**Теорема 5.** Среди всех линейных операторов  $U_{n,2n-1}(f, x)$  из  $\tilde{C}$  в  $\tilde{C}$ , переводящих функции из  $\tilde{C}$  в полиномы порядка  $(2n-1)$  и обладающих тем свойством, что для любого полинома порядка  $\leq n$  имеет место равенство  $U_{n,2n-1}(f, x) = f'(x)$ , оператор

$$\bar{U}_{n,2n-1}(f, x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(x+t) \sin nt \left( \frac{\sin nt/2}{\sin t/2} \right)^2 dt \quad (13)$$

обладает наименьшей нормой. Таким образом:

$$\rho_{n,2n-1}^{(1)} = \|\bar{U}_{n,2n-1}\| = 2nF_{n-1}(|\sin nt|, 0),$$

где  $F_{n-1}(f, x)$  — средняя Фейера порядка  $(n-1)$ .

Как известно (5), оператор (13) был использован А. Зигмундом для доказательства неравенства С. Н. Бернштейна о модуле производной тригонометрического полинома. Что же касается экстремального свойства этого оператора, выраженного теоремой 5, то оно, видимо, до сих пор не отмечалось. При доказательстве упомянутого неравенства С. Н. Бернштейна с помощью оператора (13) константа была получена в два раза больше ее точного значения. Из теоремы 5, в частности, следует, что среди операторов  $\Omega_{n,2n-1}^{(1)}$  нет такого оператора, с помощью которого можно доказать неравенство С. Н. Бернштейна с точной константой.

**Замечание.** Вопрос об экстремальности частных сумм Валле-Пуссена решается следующей теоремой:

Для того чтобы частная сумма Валле-Пуссена  $\sigma_{n,m}^{(V)}(f)$  обладала наименьшей нормой в классе операторов  $\Omega_{n,n+m}^{(0)}$ , необходимо и достаточно чтобы  $2n$  было кратно  $(m+1)$ .

Поступило  
14 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Гончаров, Теория интерполирования и приближения функций, М.—Л., 1934. <sup>2</sup> С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 2, Изд. АН СССР, 1954, стр. 146. <sup>3</sup> Д. Л. Берман, ДАН, 95, № 2, (1954). <sup>4</sup> В. Ф. Николаев, ДАН, 96, № 1, (1954). <sup>5</sup> А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, 1939.



М. С. БРОДСКИЙ

# О МУЛЬТИПЛИКАТИВНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПЕРАТОР-ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 9 I 1961)

1. В работах В. П. Потапова <sup>(1, 2)</sup> была решена задача о мультипликативном представлении аналитических и  $J$ -нерастягивающих в верхней полуплоскости матриц-функций. В дальнейшем М. С. Лившицем <sup>(3)</sup> и Ю. П. Гинзбургом <sup>(4)</sup> были исследованы некоторые обобщения этой задачи на бесконечномерный случай.

Рассмотрим оператор-функцию  $W(\lambda)$ , обладающую следующими свойствами:

I. Функция  $W(\lambda)$  голоморфна в области  $G$ , получающейся при исключении из расширенной комплексной плоскости некоторого ограниченного множества вещественных точек.

II. В окрестности бесконечно удаленной точки функция  $W(\lambda)$  разлагается в сходящийся по норме ряд

$$W(\lambda) = E + \frac{1}{\lambda} W_1 + \frac{1}{\lambda^2} W_2 + \dots,$$

где  $W_k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) — вполне непрерывные операторы, действующие в сепарабельном гильбертовом пространстве  $\mathfrak{H}_W$ .

III. Существует такой оператор  $J$ , что  $J = J^*$ ;  $J^2 = E$ ;  $W^*(\lambda) J W(\lambda) - J \geq 0$ ,  $\operatorname{Im} \lambda > 0$ ;  $W^*(\lambda) J W(\lambda) - J = 0$ ,  $\operatorname{Im} \lambda = 0$ ,  $\lambda \in G$ .

Заметим, что из II и III вытекает положительность оператора  $T$ , заданного равенством  $W_1 = 2iTJ$ .

Теоремы М. С. Лившица и Ю. П. Гинзбурга позволяют мультипликативно представить оператор-функцию  $W(\lambda)$  лишь в том случае, когда сходится след оператора  $T$ . Более общие утверждения, формулируемые ниже, получены при помощи методов теории несамосопряженных операторов.

Теорема 1. Если оператор-функция  $W(\lambda)$  обладает свойствами I, II, III и удовлетворяет условию \*

$$\sum_n \frac{|\omega_n|}{n} < \infty, \quad (1)$$

где  $\omega_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) — отличные от нуля собственные числа оператора  $T^{1/2} J T^{1/2}$ , занумерованные с учетом кратности в порядке убывания абсолютных величин, то

$$W(\lambda) = \int_0^1 \left( E + \frac{2i}{\lambda - \varphi(x)} dF(x) J \right), \quad (2)$$

\* Класс вполне непрерывных самосопряженных операторов, удовлетворяющих условию (1), исследован В. И. Мацаевым. Доказательство теоремы 1 основано на работе автора <sup>(5)</sup>, в которой результаты В. И. Мацаева нашли существенное применение.

где  $\varphi(x)$  — непрерывная слева неубывающая скалярная функция, а  $F(x)$  — строго возрастающая абсолютно непрерывная оператор-функция с вполне непрерывными значениями, нормированная условием  $F(0) = 0$ . Интегральные произведения

$$\left(E + \frac{2i}{\lambda - \varphi(\xi_1)} \Delta F_1 J\right) \left(E + \frac{2i}{\lambda - \varphi(\xi_2)} \Delta F_2 J\right) \dots \dots \left(E + \frac{2i}{\lambda - \varphi(\xi_n)} \Delta F_n J\right) \quad (3)$$

( $0 = x_0 < \xi_1 \leq x_1 < \xi_2 \leq x_2 < \dots < \xi_n \leq x_n = 1$ ,  $\Delta F_k = F(x_k) - F(x_{k-1})$ ) сходятся по норме к  $W(\lambda)$  в смысле С. О. Шатуновского.

Теорема 2. Если  $W(\lambda)$  — целая функция от  $1/\lambda$ , обладающая свойствами II и III, то

$$W(\lambda) = \int_0^1 \left(E + \frac{2i}{\lambda} dF(x) J\right), \quad (4)$$

где  $F(x)$  — строго возрастающая абсолютно непрерывная оператор-функция с вполне непрерывными значениями, нормированная условием  $F(0) = 0$ . Интегральные произведения

$$\left(E + \frac{2i}{\lambda} \Delta F_1 J\right) \left(E + \frac{2i}{\lambda} \Delta F_2 J\right) \dots \left(E + \frac{2i}{\lambda} \Delta F_n J\right) \quad (5)$$

( $0 = x_0 \leq \xi_1 \leq x_1 \leq \xi_2 \leq x_2 \leq \dots \leq \xi_n \leq x_n = 1$ ,  $\Delta F_k = F(x_k) - F(x_{k-1})$ ) сходятся по норме к  $W(\lambda)$  при  $\max(x_k - x_{k-1}) \rightarrow 0$ .

2. Остановимся кратко на тех соображениях, которые приводят к доказательству теоремы 1. Обобщая метод М. С. Лившица <sup>(3)</sup>, введем функцию

$$V(\lambda) = i(W(\lambda) + E)^{-1}(W(\lambda) - E)J.$$

Легко проверить, что она голоморфна в верхней полуплоскости и имеет неотрицательную мнимую часть  $\frac{V(\lambda) - V^*(\lambda)}{2i}$ , равную нулю в вещественных точках, лежащих вне некоторого интервала  $(a, b)$ . Так как, кроме того,  $\lambda V(\lambda)$  стремится к ограниченному оператору при  $\lambda \rightarrow \infty$ , то существует такая неубывающая и имеющая вполне непрерывные значения функция  $\sigma(x)$ , что <sup>(5)</sup>

$$V(\lambda) = \int_a^b \frac{d\sigma(t)}{t - \lambda} \quad (\operatorname{Im} \lambda \neq 0, \sigma(0) = 0).$$

Несколько видоизменяя доказательство известной теоремы М. А. Наймарка, представим функцию  $\sigma(t)$  в виде  $\sigma(t) = R^* \mathcal{E}(t) R$ , где  $R$  — вполне непрерывное отображение пространства  $\mathfrak{H}_W$  в некоторое гильбертово пространство  $\mathfrak{H}_0$ , а  $\mathcal{E}(t)$  — ортогональное разложение единицы в  $\mathfrak{H}_0$ . Рассмотрим в  $\mathfrak{H}_0$  оператор

$$A_0 = \int_a^b t d\mathcal{E}(t) + iRJR^*. \quad (6)$$

Анализ формулы (6) показывает, что спектр оператора  $A_0$  представляет собой множество особых точек функции  $W(\lambda)$ . Непосредственное вычисление резольвенты оператора  $A_0$  приводит к формуле

$$W(\lambda) = E - 2iR^*(A_0 - \lambda E)^{-1}RJ. \quad (7)$$

В произвольном гильбертовом пространстве  $\mathfrak{H}_1$  зададим эрмитов оператор  $A_1$  так, чтобы спектр его являлся частью спектра оператора  $A_0$ ,



и введем оператор  $A = A_0 \oplus A_1$ . Расширим затем область определения оператора  $R^*$  на все пространство  $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 \oplus \mathfrak{H}_1$ , считая, что  $R$  отображает  $\mathfrak{H}_W$  в  $\mathfrak{H}$ .

Очевидно, что оператор  $A$  имеет вполне непрерывную мнимую часть  $\frac{A - A^*}{2i} = RJR^*$  и чисто вещественный спектр. Так как  $T = R^*R$ , то отличные от нуля собственные числа оператора  $\frac{A - A^*}{2i}$  являются собственными для оператора  $T^{1/2}JT^{1/2}$  и поэтому удовлетворяют условию (1). Из перечисленных свойств оператора  $A$  следует, что он допускает треугольное представление<sup>(6)</sup>. За счет специального выбора оператора  $A_1$  это представление можно записать в форме

$$A = \int_0^1 \varphi(x) dE(x) + 2i \int_0^1 E(x) K dE(x) \quad \left( K = \frac{A - A^*}{2i} \right), \quad (8)$$

где  $\varphi(x)$  — непрерывная слева неубывающая функция, а  $E(x)$  — такое абсолютно непрерывное ортогональное разложение единицы, что функция  $R^*E(x)R$  строго возрастает. Спектр  $\mathfrak{M}$  оператора (8) совпадает с множеством особых точек функции  $W(\lambda)$  и с замыканием множества значений функции  $\varphi(x)$  ( $0 < x \leq 1$ ), а интегральные суммы

$$A_\Delta = \sum_{k=1}^n \varphi(\xi_k) \Delta E_k + 2i \sum_{r < s} \Delta E_r K \Delta E_s$$

$$(0 = x_0 < x_1 < \dots < x_n = 1; \quad x_{k-1} < \xi_k \leq x_k; \quad \Delta E_k = E(x_k) - E(x_{k-1}))$$

сходятся по норме к  $A$  в смысле С. О. Шатуновского.

Если  $\lambda \notin \mathfrak{M}$ , то  $\left( \sum_{r < s} \frac{\Delta E_r K \Delta E_s}{\varphi(\xi_s) - \lambda} \right)^n = 0$  и, следовательно,

$$\begin{aligned} (A_\Delta - \lambda E)^{-1} &= \sum_{s=1}^n \frac{\Delta E_s}{\varphi(\xi_s) - \lambda} \left( E + 2i \sum_{r < s} \frac{\Delta E_r K \Delta E_s}{\varphi(\xi_s) - \lambda} \right)^{-1} = \\ &= - \sum_{r=1}^n \frac{\Delta E_r}{\lambda - \varphi(\xi_r)} - 2i \sum_{r < s} \frac{\Delta E_r}{\lambda - \varphi(\xi_r)} RJR^* \frac{\Delta E_s}{\lambda - \varphi(\xi_s)} - \\ &- (2i)^2 \sum_{r < s < t} \frac{\Delta E_r}{\lambda - \varphi(\xi_r)} RJR^* \frac{\Delta E_s}{\lambda - \varphi(\xi_s)} RJR^* \frac{\Delta E_t}{\lambda - \varphi(\xi_t)} - \dots \\ &\dots - (2i)^{n-1} \frac{\Delta E_1}{\lambda - \varphi(\xi_1)} RJR^* \frac{\Delta E_2}{\lambda - \varphi(\xi_2)} RJR^* \dots \frac{\Delta E_n}{\lambda - \varphi(\xi_n)}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$E - 2iR^*(A_\Delta - \lambda E)^{-1}RJ = \prod_{k=1}^n \left( E + 2i \frac{R^* \Delta E_k RJ}{\lambda - \varphi(\xi_k)} \right). \quad (9)$$

Так как

$$W(\lambda) = E - 2iR^*(A - \lambda E)^{-1}RJ,$$

то, полагая  $F(x) = R^*E(x)R$  и переходя в равенстве (9) к пределу, получим формулу (2).

Аналогично доказывается теорема 2. Отличие лишь в том, что оператор  $A_0$  в этом случае вполне непрерывен, так как вполне непрерывна его мнимая часть, а спектр его состоит из одной лишь точки 0. В связи

с этим условие (1) становится излишним (7) и (8) заменяется формулой

$$A = 2i \int_0^1 E(x) K dE(x) : \left( K = \frac{A - A^*}{2i} \right). \quad (10)$$

3. Отметим еще следующие соотношения. При условиях теоремы 1 существует интеграл

$$W(x, y, \lambda) = \int_x^y \left( E + \frac{2i}{\lambda - \varphi(t)} dF(t) J \right) \quad (x < y),$$

удовлетворяющий при произвольных фиксированных  $x$  и  $y$  условиям I, II, III и (1). Функция  $W(x, y, \lambda)$  удовлетворяет интегральному уравнению

$$W(x, y, \lambda) = E + 2i \int_x^y \frac{W(x, t, \lambda) dF(t) J}{\lambda - \varphi(t)}$$

и разлагается в сходящийся по норме ряд

$$\begin{aligned} W(x, y, \lambda) = E + 2i \int_x^y \frac{dF(t) J}{\lambda - \varphi(t)} + (2i)^2 \int_x^y \int_x^{x_1} \frac{dF(t) J}{\lambda - \varphi(t)} \frac{dF(x_1) J}{\lambda - \varphi(x_1)} + \\ + (2i)^3 \int_x^y \int_x^{x_2} \int_x^{x_1} \frac{dF(t) J}{\lambda - \varphi(t)} \frac{dF(x_1) J}{\lambda - \varphi(x_1)} \frac{dF(x_2) J}{\lambda - \varphi(x_2)} + \dots \end{aligned}$$

Кроме того

$$W(x, y, \lambda) W(y, z, \lambda) = W(x, z, \lambda) \quad (x < y < z),$$

$$W(x, y, \lambda) J W^*(x, y, \mu) = J - 2i (\bar{\mu} - \lambda) \int_x^y \frac{W(x, t, \lambda) dF(t) W^*(x, t, \mu)}{(\lambda - \varphi(t)) (\bar{\mu} - \varphi(t))}.$$

Аналогичные соотношения имеют место при условиях теоремы 2.

Одесский государственный педагогический институт  
им. К. Д. Ушинского

Поступило  
9 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Потапов, ДАН, 72, № 5, 849 (1950). <sup>2</sup> В. П. Потапов, Тр. Моск. матем. общ., 4, 125 (1955). <sup>3</sup> М. С. Лившиц, Матем. сборн., 34 (76), 145 (1954). <sup>4</sup> Ю. П. Гинзбург, ДАН, 117, № 2, 171 (1957). <sup>5</sup> Н. И. Ахнестер, И. М. Глазман, Теория линейных операторов в гильбертовом пространстве, М.—Л., 1950. <sup>6</sup> М. С. Бродский, ДАН, 133, № 6, 1271 (1960). <sup>7</sup> М. С. Бродский, УМН, 16, в. 1 (97) (1961).



И. И. ИБРАГИМОВ и А. С. ДЖАФАРОВ

# О НЕКОТОРЫХ НЕРАВЕНСТВАХ ДЛЯ ЦЕЛОЙ ФУНКЦИИ КОНЕЧНОЙ СТЕПЕНИ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ \*

(Представлено академиком В. И. Смирновым 9 I 1961)

С. Н. Бернштейн <sup>(1)</sup>, стр. 269) доказал, что в классе  $B_v$  целых функций степени  $\leq v$ , ограниченных на всей вещественной оси, имеет место неравенство:

$$\sup_{-\infty < x < \infty} |f'(x)| \leq v \sup_{-\infty < x < \infty} |f(x)|. \quad (1)$$

Среди многочисленных обобщений этого неравенства приведем следующее (см. <sup>(2)</sup>, стр. 154):

Если  $f(z) \in B_v$ , то при любом вещественном  $\alpha$

$$\sup_{-\infty < x < \infty} |f'(x) \sin \alpha + v f(x) \cos \alpha| \leq v \sup_{-\infty < x < \infty} |f(x)|. \quad (2)$$

Отметим, что неравенство (2) является точным при любом вещественном  $\alpha$ .

Обозначим через  $W_{v_1, \dots, v_n}^{(p)}$  ( $p \geq 1$ ) класс целых функций  $f(z_1, \dots, z_n)$  степени не выше  $v_1, \dots, v_n$ , для которых выполняется условие

$$(\|f\|_p^{(n)})^p = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} |f(x_1, \dots, x_n)|^p dx_1 \dots dx_n < +\infty$$

при  $1 \leq p < +\infty$  и

$$\|f\|_{\infty}^{(n)} = \sup_{-\infty < x_1, \dots, x_n < +\infty} |f(x_1, \dots, x_n)| < +\infty$$

при  $p = +\infty$ .

Для целой функции  $f(z_1, \dots, z_n)$  из класса  $W_{v_1, \dots, v_n}^{(p)}$  ( $1 \leq p < p' \leq \infty$ ) имеет место неравенство С. М. Никольского <sup>(3)</sup>

$$\|f\|_{p'}^{(n)} \leq 2^n \prod_{k=1}^n v_k^{1/p-1/p'} \|f\|_p^{(n)}. \quad (3)$$

Неравенство (3) уточнено в работах <sup>(4-6)</sup> и доказано, что для целой функции  $f(z_1, \dots, z_n) \in W_{v_1, \dots, v_n}^{(p)}$  ( $1 \leq p < p' \leq \infty$ )

$$\|f\|_{p'}^{(n)} \leq \begin{cases} \prod_{k=1}^n \left(\frac{v_k}{\pi}\right)^{1/p-1/p'} \|f\|_p^{(n)} & (0 < p \leq 2), \\ \prod_{k=1}^n \left(\frac{p v_k}{\pi}\right)^{1/p-1/p'} \|f\|_p^{(n)} & (p > 2). \end{cases} \quad (4)$$

\* Результаты этой заметки были доложены на V Всесоюзной конференции по теории функций комплексного переменного в Ереване в сентябре 1960 г.

Неравенство (4) уточнено нами далее:

Теорема 1. Пусть  $f(z_1, \dots, z_n) \in W_{v_1, \dots, v_n}^{(p)}$  ( $1 \leq p < p' \leq \infty$ );

$$B_q = \left( \int_0^\infty \left| \frac{\sin t}{t} \right|^q dt \right)^{1/q}; \quad B_\infty = \max_{-\infty < t < \infty} \left| \frac{\sin t}{t} \right| = 1;$$

$s$  — наименьшее целое число, не меньшее, чем  $p/2$ , а число  $q$  выбирается из условия  $1/q + s/p = 1$ .

Тогда имеет место неравенство

$$\|f\|_{p'}^{(n)} \leq (2^{1/q} \pi^{-1} B_q)^{\frac{n}{s} \left(1 - \frac{p}{p'}\right)} s^{\frac{n}{s} \left(\frac{1}{p} - \frac{1}{p'}\right)} \prod_{k=1}^n v_k^{\frac{1}{p} - \frac{1}{p'}} \|f\|_p^{(n)}. \quad (5)$$

В частности, имея в виду, что  $B_q \leq B_2^2 = \pi/2$  ( $q \geq 2$ ), из (5) находим

$$\|f\|_{p'}^{(n)} \leq \prod_{k=1}^n \left( \frac{s v_k}{\pi} \right)^{1/p - 1/p'} \|f\|_p^{(n)}. \quad (6)$$

Неравенство (6) в одномерном случае независимо от нас одновременно получено А. Ф. Тиманом (см. (7), стр. 248, неравенство (29)).

Из неравенства (2) и (5) при  $p' = \infty$  непосредственно вытекает, что для целой функции  $f(z) \in W_{v_1, \dots, v_n}^{(p)}$  ( $p \geq 1$ ) имеет место неравенство

$$\sup_{-\infty < x < \infty} |a f'(x) + b v f(x)| \leq v \sqrt{a^2 + b^2} (2^{1/q} \pi^{-1} B_q)^{1/s} s^{1/p} v^{1/p} \|f\|_p. \quad (7)$$

В случае  $p = 2$  неравенство (7) точно лишь при  $a = 0$ .

Настоящая заметка посвящена уточнению и обобщению неравенства (7).

Введем обозначения:

$$(\alpha, \beta) = \begin{cases} \alpha - \beta, & \text{если } \alpha > \beta, \\ 0, & \text{если } \alpha \leq \beta, \end{cases}$$

$$D_v[f; z; a, b; \alpha', \alpha''] = a \prod_{k=1}^n v_k^{(\alpha'_k, \alpha''_k)} \frac{\partial^{\alpha'_1 + \dots + \alpha'_n} f(z)}{\partial x_1^{\alpha'_1} \dots \partial x_n^{\alpha'_n}} + \\ + b \prod_{k=1}^n v_k^{(\alpha'_k, \alpha''_k)} \frac{\partial^{\alpha'_1 + \dots + \alpha'_n} f(z)}{\partial x_1^{\alpha''_1} \dots \partial x_n^{\alpha''_n}},$$

где  $z = (z_1, \dots, z_n)$ ;  $a$  и  $b$  — комплексные числа;  $\alpha'_k$  и  $\alpha''_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) — неотрицательные целые числа.

Теорема 2. Для целой функции  $f(z_1, \dots, z_n) \in W_{v_1, \dots, v_n}^{(p)}$  ( $1 \leq p \leq 2$ ) имеет место

$$|D_v[f; z; a, b; \alpha', \alpha'']| \leq \frac{C_q}{\pi^n} \prod_{k=1}^n v_k^{\max(\alpha'_k, \alpha''_k) + 1/p} \|f\|_p^{(n)}, \quad (8)$$

где

$$C_q = \left\{ \int_{-\infty}^\infty \dots \int_{-\infty}^\infty \left| a \prod_{k=1}^n \frac{\partial^{\alpha'_k}}{\partial x_k^{\alpha'_k}} \left( \frac{\sin(x_k + i v_k y_k)}{x_k + i v_k y_k} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + b \prod_{k=1}^n \frac{\partial^{\alpha''_k}}{\partial x_k^{\alpha''_k}} \left( \frac{\sin(x_k + i v_k y_k)}{x_k + i v_k y_k} \right) \right|^q dx_1 \dots dx_n \right\}^{1/q}$$

и число  $q$  определяется из условия  $1/p + 1/q = 1$ .



Очевидно, что, когда  $y_k = 0$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ),  $p = 2$ , числа  $a$  и  $b$  — вещественные, хотя бы для одного значения  $k$  числа  $\alpha'_k$  и  $\alpha''_k$  имеют разные четности, неравенство (8) примет вид:

$$\begin{aligned} & |D_v[f; x; a, b; \alpha', \alpha'']| \leq \\ & \leq \left[ a^2 \prod_{k=1}^n \frac{1}{2\alpha'_k + 1} + b^2 \prod_{k=1}^n \frac{1}{2\alpha''_k + 1} \right]^{1/2} \frac{1}{\pi^{n/2}} \prod_{k=1}^n v_k^{\max(\alpha'_k, \alpha''_k) + 1/2} \|f\|_2^{(n)}, \end{aligned}$$

где  $x = (x_1, \dots, x_n)$ .

Последнее неравенство превращается в равенство при  $x_1 = \dots = x_n = 0$  для функции

$$f_0(x_1, \dots, x_n) = a \prod_{k=1}^n v_k^{(\alpha''_k, \alpha'_k)} \left( \frac{\sin v_k x_k}{x_k} \right)^{(\alpha'_k)} + b \prod_{k=1}^n v_k^{(\alpha'_k, \alpha''_k)} \left( \frac{\sin v_k x_k}{x_k} \right)^{(\alpha''_k)},$$

являющейся целой функцией из класса  $W_{v_1, \dots, v_n}^{(2)}$ .

В частности, пусть  $b = 0$ ,  $1 \leq p \leq 2$ ,  $y_k = 0$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) и  $\alpha'_k = \alpha_k$  — произвольные неотрицательные числа, а  $\alpha''_k = 0$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ). В этом случае для целой функции  $f(z_1, \dots, z_n) \in W_{v_1, \dots, v_n}^{(p)}$  ( $1 \leq p \leq 2$ ) имеем

$$\left| \frac{\partial^{\alpha_1 + \dots + \alpha_n} f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_n^{\alpha_n}} \right| \leq \frac{A_q}{\pi^n} \prod_{k=1}^n v_k^{\alpha_k + 1/p} \|f\|_p^{(n)}, \quad (9)$$

где

$$A_q = \prod_{k=1}^n \left\| \left( \frac{\sin x}{x} \right)^{(\alpha_k)} \right\|_q.$$

При  $p = 2$  неравенство (9) превращается в равенство для функции

$$\prod_{k=1}^n \left( \frac{\sin kx}{kx} \right)^{(\alpha_k)} \quad \text{при } x_1 = \dots = x_n = 0.$$

Из неравенства (9) получается неравенство, которое ранее получено в работах (5, 6):

$$\left| \frac{\partial^{\alpha_1 + \dots + \alpha_n} f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_1^{\alpha_1} \dots \partial x_n^{\alpha_n}} \right| \leq \prod_{k=1}^n v_k^{\alpha_k} \left( \frac{v_k}{\pi} \right)^{1/p} (p\alpha_k + 1)^{-1/p} \|f\|_p^{(n)}.$$

**Теорема 3.** Пусть  $s$  — наименьшее целое, не меньшее чем  $p/2$  ( $p \geq 1$ ), число  $q$  выбирается из условия  $1/q + s/p = 1$  и  $y_k$  — произвольные вещественные числа. Тогда для целой функции  $f(z_1, \dots, z_n) \in W_{v_1, \dots, v_n}^{(p)}$  ( $p \geq 1$ ) имеет место неравенство

$$|f(x_1 + iy_1, \dots, x_n + iy_n)| \leq \prod_{k=1}^n \left( \frac{sv_k}{\pi} \right)^{1/p} \left[ \frac{\operatorname{sh}(pv_k y_k)}{pv_k y_k} \right]^{1/p} \|f\|_p^{(n)}. \quad (10)$$

Неравенство (10) является уточнением соответствующего неравенства, полученного в работе (8).

Пусть  $\varphi(x_1, \dots, x_n) \geq 1$  — фиксированная функция, непрерывная

в  $n$ -мерном евклидовом пространстве  $R_n$ :

$$\alpha(t_1, \dots, t_n) = \sup_{\substack{-\infty < x_1, \dots, x_n < \infty \\ |y_1| \leq t_1, \dots, |y_n| \leq t_n}} \frac{\varphi(x_1 + y_1, \dots, x_n + y_n)}{\varphi(x_1, \dots, x_n)} \leq \\ \leq \sum_{k_1=0}^{m_1} \dots \sum_{k_n=0}^{m_n} A_{k_1, \dots, k_n} t_1^{k_1} \dots t_n^{k_n} \equiv M(t_1, \dots, t_n).$$

Обозначим через  $W_{v_1, \dots, v_n}^{(p; \varphi)}$  класс целых функций  $f(x_1, \dots, x_n)$  степени  $v_1, \dots, v_n$ , для которых конечен следующий интеграл Лебега:

$$(\|f\|_{p, \varphi}^{(n)})^p = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{f(x_1, \dots, x_n)}{\varphi(x_1, \dots, x_n)} \right|^p dx_1 \dots dx_n.$$

**Теорема 4.** Если  $a, b$  — вещественные числа, каждое из чисел  $\alpha'_k, \alpha''_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ) независимо друг от друга принимает значения нуль и единица, причем хотя бы для одного значения  $k$  числа  $\alpha'_k$  и  $\alpha''_k$  не равны, то

$$\frac{|D_{v+\lambda}[f; x; a, b; \alpha', \alpha'']|}{\varphi(x_1, \dots, x_n)} \leq \\ \leq \left[ a^2 \prod_{k=1}^n \frac{1}{2\alpha'_k + 1} + b^2 \prod_{k=1}^n \frac{1}{2\alpha''_k + 1} \right]^{1/2} \times \\ \times \pi^{-n/2} \prod_{k=1}^n (v_k + \lambda_k)^{\max(\alpha'_k, \alpha''_k) + 1/2} M\left(\frac{1}{\lambda_1}, \dots, \frac{1}{\lambda_n}\right) \|f\|_{2, n}^{(n)},$$

где  $\lambda_k$  — произвольные положительные параметры;  $D_{v+\lambda}[f; x; a, b; \alpha', \alpha'']$  получается из выражения  $D_v[f; x; a, b; \alpha', \alpha'']$  заменой  $v_k$  на  $v_k + \lambda_k$  ( $k = 1, 2, \dots, n$ ). Последнее неравенство в случае  $\varphi(x_1, \dots, x_n) = \prod_{k=1}^n (1 + x_k^2)$ ,  $\lambda_k = \sqrt{v_k}$  и при  $v_k \rightarrow \infty$  превращается в асимптотическое равенство при  $x_1 = x_2 = \dots = x_n = 0$  для функции  $g_0(x_1, \dots, x_n) = \varphi(x_1, \dots, x_n) f_0(x_1, \dots, x_n)$ , являющейся целой функцией степени  $v_1, \dots, v_n$ , где  $f_0(x_1, \dots, x_n)$  определена выше.

Институт математики и механики  
Академии наук АзербССР

Поступило  
5 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Н. Бернштейн, Собр. соч., 1, Изд. АН СССР, 1952. <sup>2</sup> Н. И. Ахиезер, Лекции по теории аппроксимации, М.—Л., 1947. <sup>3</sup> С. М. Никольский, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 38, 244 (1951). <sup>4</sup> И. И. Ибрагимов, УМН, 12, в. 3 (75), 323 (1957). <sup>5</sup> И. И. Ибрагимов, Изв. АН СССР, сер. матем., 23, № 2, 243 (1959). <sup>6</sup> И. И. Ибрагимов, ДАН, 128, № 6, 1114 (1959). <sup>7</sup> А. Ф. Тиман, Теория приближения функций действительного переменного, 1960. <sup>8</sup> И. И. Ибрагимов, Изв. АН СССР, сер. матем., 24, 605 (1960).



Н. Д. КАЗАРИНОВ

# О ЗАДАЧЕ СКАЛЯРНОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ЦИЛИНДРА И ЭЛЛИпсоида ВРАЩЕНИЯ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 21 I 1961)

Пусть  $e$  — эксцентриситет, отделенный от единицы, т. е. для которого выполняется условие  $e \geq e_0 > 1$ . Решение задачи скалярной дифракции для эллиптического цилиндра или эллипсоида вращения с таким эксцентриситетом ведет себя с точки зрения его зависимости от геометрических параметров совершенно так же, как решение той же задачи соответственно для кругового цилиндра или сферы. Однако это свойство нарушается, если при фиксированных значениях главной полуоси  $a$  и длины  $\lambda$  падающей волны  $e \rightarrow 1^-$ . Покажем, как построить общую асимптотическую теорию для больших  $2\pi a/\lambda$ , которая, во-первых, дает известные результаты для эксцентриситета, отделенного от единицы<sup>(1a)</sup>; во-вторых, дает новые результаты, при  $e$ , достаточно близком к 1, а именно, когда

$$2\pi b^2/(\lambda a) \ll 1, \quad 2\pi a/\lambda \gg 1, \quad (1)$$

и, в-третьих, описывает в принципе поведение решения задачи скалярной дифракции для любых положительных  $e$ . Ради краткости мы будем рассматривать только задачу Дирихле для эллиптического цилиндра  $B$ , а для случая эллипсоида вращения ограничимся лишь формулировкой некоторых результатов.

Введем эллиптические координаты  $(\xi, \eta)$ , для которых  $x = c \operatorname{ch} \xi \cos \eta$ ,  $y = c \operatorname{sh} \xi \sin \eta$ , так что на поверхности  $B$   $\xi = \xi_0 = \operatorname{sech}^{-1} e$ . Тогда в случае задачи Дирихле функция Грина относительно линии-источника с координатами  $(\Xi, \tau)$  и ее нормальная производная при  $\xi = \xi_0$  имеют вид <sup>(1a)</sup>

$$u(\xi, \eta, \Xi, \tau) = \lim_{s \rightarrow 0^+} \frac{1}{4\pi\gamma} \int_{\Gamma} \frac{\varphi_1(\xi, \nu) \omega_{-1}(\Xi, \nu)}{\omega_{-1}(\xi_0, \nu)} \tilde{G}(\eta, \tau, -\nu) d\nu \quad (\Xi > \xi > \xi_0), \quad (2)$$

$$\frac{\partial u(\xi_0, \eta, \Xi, \tau)}{\partial \xi} = \lim_{s \rightarrow 0^+} \frac{-1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{\omega_{-1}(\Xi, \nu) \tilde{G}(\eta, \tau, -\nu)}{\omega_{-1}(\xi_0, \nu)} d\nu,$$

где  $\omega_{-1}$  — решение из  $L_2(\xi_0, \infty)$  уравнения

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} + (\gamma^2 \operatorname{sh}^2 \xi + \nu) y = 0 \quad (\gamma = c(-is + 2\pi/\lambda)); \quad (3)$$

$\varphi_1$  — решение уравнения (3), удовлетворяющее граничному условию в  $\xi_0$ ;  $\tilde{G}$  — угловая резольвента функции Грина и путь интегрирования  $\Gamma$  — прямая, которая отделяет полюса  $\tilde{G}(\nu)$  от нулей  $\omega_{-1}(\nu)$ .

Для получения удобных представлений интегралов (2) в теневой зоне их нужно вычислять с помощью вычетов, задаваемых нулями  $\nu_n(\xi_0, \gamma)$  решения  $\omega_{-1}(\xi_0, \nu, \gamma)$ . Ключ к решению задачи лежит в том, чтобы найти функциональное поведение этих нулей. Это удалось сделать применением теории асимптотических решений дифференциальных уравнений с переходными точками в том случае, когда выполняется условие (1)

или имеет место  $\xi_0 \geq \varepsilon > 0$ . В остальных случаях аналитическое выражение для нулей найти не удалось, однако их можно находить численно.

Если  $|\nu|$  мал по сравнению с  $|\gamma^2 \text{sh}^2 \xi_0|$ , можно ожидать, что точка  $\omega_{-1}(\xi_0, \nu)$  лежит на экспоненциальной части кривой решения  $\omega_{-1}(\xi, \nu)$ , так что такие значения  $\nu$  не могут быть нулями  $v_n$ . Если  $\xi_0 \geq \varepsilon > 0$ , то, когда  $|\nu|$ , возрастаая, становится приблизительно равным  $-\gamma^2 \text{sh}^2 \xi_0$ , можно ожидать, что точка  $\omega_{-1}(\xi_0, \nu)$  окажется на осциллирующей части кривой  $\omega_{-1}(\xi, \nu)$ . Поэтому можно предположить, что существуют нули  $v_n$  порядка  $\gamma^2$ . Можно также ожидать, что удастся найти вид этих нулей, используя асимптотическое представление  $\omega_{-1}(\xi, \nu)$  вблизи такой простой поворотной точки, где  $\text{sh}^2 \xi = -\nu \gamma^{-2}$  и  $\xi \geq \xi_0$ . Однако при  $\xi_0 \rightarrow 0^+$  и при  $|\gamma| > N$ , где  $\gamma$  фиксировано, эти рассуждения неприменимы. Фактически, когда в пределе  $\xi_0 = 0$ , эти нули имеют порядок  $\gamma$  вместо  $\gamma^2$ . Таким образом, для того чтобы получить решение задачи дифракции для всех положительных  $\varepsilon$ , необходимо найти подходящее приближение решения (3) в области  $k|\gamma| \leq |\nu| \leq K|\gamma|^2$ . Эта асимптотическая теория решения (3) будет кратко описана ниже.

Запишем уравнение (3) в форме

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} + \gamma^2 (\text{sh} \xi - \text{sh}^2 \varepsilon) y = 0 \quad (4)$$

для того, чтобы его можно было сопоставить с уравнением Вебера  $d^2 v/dz^2 - \gamma^2 (z^2 - \varepsilon^2) v = 0$ , стандартным решением которого являются функции  $v_n(z, \gamma, \varepsilon) \equiv D_{1/2}(\sigma \gamma \varepsilon^{-1/2}) (V 2 \gamma e^{1/2 n \pi i} z)$ ,  $\sigma = (-1)^n$ ,  $n = 0, \pm 1, \dots$

Если связать  $z$  и  $\xi$  соотношением  $\int_{\varepsilon}^z (t^2 - \varepsilon^2)^{1/2} dt = \int_{\varepsilon}^{\xi} (\text{sh}^2 t - \text{sh}^2 \varepsilon)^{1/2} dt$ ,

то решения  $v_n$  дадут асимптотическое представление решения уравнения (4) для больших  $|\gamma|$ . Нули  $v_n$  решения  $\omega_{-1}$  будут приблизительно совпадать с нулями решения  $v_{-1}[z(\xi_0), \gamma, \varepsilon]$ , рассматриваемого как функция  $\nu$ . После того как определена функциональная форма нулей  $v_n$ , остающиеся шаги в построении ряда вычетов производятся без особого труда.

Если  $\varepsilon$  отделено от нуля, то  $v_{-1}$  хорошо описывается в терминах функций Эйри (<sup>2</sup>). Это приближение приводит к результатам (<sup>1a</sup>). Если  $\varepsilon^2 = O(\gamma^{-1})$ ,  $v_{-1}$  является функцией параболического цилиндра ограниченного индекса. Если этот индекс не слишком велик, нули решения  $v_{-1}$  могут быть найдены с использованием представления  $D_{\mu}(x)$  степенным рядом (<sup>3a</sup>). (Когда  $|V 2 \gamma z|$  велик,  $v_{-1}$  не имеет нулей. Это непосредственно вытекает из стандартного представления  $D_{\mu}(x)$  для больших  $|x|$ .) Таким образом, при условии (1) можно найти, что

$$v_n \equiv \gamma \sigma_n \sim \left[ (4n + 3) i + \frac{(-1)^n 8 e^{\pi i / 4} \gamma^{1/2} \xi_0}{\Gamma(-1/2 - n) n!} \right] \quad (n = 0, 1, \dots); \quad (5)$$

$$\frac{\partial \omega_{-1}(\xi_0, \nu_n)}{\partial \nu} \sim \sim \frac{\pi^{1/2}}{4} 2^{(-i \sigma_n - 1)/4} (-1)^n n! e^{(-\pi \sigma_n + 5 \pi i)/8} \gamma^{(i \sigma_n - 5)/4} [1 + O(\gamma^{1/2} \xi_0) + O(\gamma^{-1})].$$

Асимптотическое приближение угловой резольвенты функции Грина  $\tilde{G}(\eta, \tau, -\nu_n)$  находится непосредственным применением теории Мак-Келви (<sup>3a</sup>). В том случае, когда  $\varepsilon^2$  имеет более высокий порядок, чем  $\gamma^{-1}$ , но не отделено от нуля, функциональную форму нулей не удается найти ни представлением  $v_{-1}$  посредством степенного ряда, ни представлением  $v_{-1}$  с помощью функций Эйри, когда  $v_{-1}$  (рассматриваемая как функция параболического цилиндра) имеет большие значения индекса и аргумента.



Ниже приводятся два результата, полученные при условиях (1) ( $\gamma$  берется при  $s = 0$ ):

$$\frac{\partial u(\xi_0, \Xi, \eta, \tau)}{\partial \xi} \sim \sum_0^{\infty} \frac{4 \cdot 2^{(i\sigma_n+1)/4} (-1)^{n+1} \gamma^{(5-i\sigma_n)/4}}{n! (\pi \gamma \operatorname{sh} \Xi)^{1/2}} \left( \frac{\operatorname{ch} \Xi - 1}{\operatorname{sh} \Xi} \right)^{-i\sigma_n/2} \times \\ \times \exp[-i\gamma(\operatorname{ch} \Xi - 1) + \pi(\sigma_n - 5i)/8] \tilde{G}(\eta, \tau, -v_n).$$

Здесь

$$\tilde{G}(\eta, \tau, -v_n) \sim \frac{\gamma^{(i\sigma_n-1)/2} e^{2i\gamma + (1-i\sigma)\pi i/4}}{4\pi} \left[ \frac{4(1 - \cos \tau)(1 + \cos \eta)}{\sin^2 \tau \sin^2 \eta} \right]^{(-i\sigma_n+1)/4} \times \\ \times \exp[-i\gamma(2 + \cos \eta - \cos \tau)] \left[ \Gamma^2 \left( \frac{1-i\sigma_n}{4} \right) - i\gamma \Gamma^2 \left( \frac{3-i\sigma_n}{4} \right) \right],$$

когда  $\gamma(1 - \cos \tau) \ll 1$  и  $\gamma(1 + \cos \eta) \ll 1$ . Для случая  $\gamma(1 - \cos \tau) \ll 1$  и  $\gamma(1 + \cos \eta) \gg 1$

$$\tilde{G}(\eta, \tau, -v_n) \sim \frac{1}{4\pi^{1/2}} \left[ \frac{2(1 + \cos \tau)}{\gamma \sin^2 \tau} \right]^{(1-i\sigma_n)/4} e^{-i\gamma(1 - \cos \tau) + \pi\sigma_n/8} \times \\ \times \left\{ \frac{e^{3\pi i/8}}{V \gamma \sin \eta} \Gamma^2 \left( \frac{1-i\sigma_n}{4} \right) [A_n + B_n] + \right. \\ \left. + 2e^{-3\pi i/8} \left[ \frac{1 + \cos \eta}{\sin \eta} (1 - \cos \tau) \right]^{1/2} \Gamma^2 \left( \frac{3-i\sigma_n}{4} \right) \left[ \frac{\Gamma \left( \frac{1-i\sigma_n}{4} \right)}{\Gamma \left( \frac{3-i\sigma_n}{4} \right)} A_n + B_n \right] \right\},$$

где

$$A_n = \frac{(\sin \eta)^{-i\sigma_n/2} e^{i\gamma(1 - \cos \eta)}}{\Gamma \left( \frac{1-i\sigma_n}{4} \right)}, \quad B_n = \frac{(\gamma \sin \eta)^{i\sigma_n/2} e^{i\gamma(3 + \cos \eta) + \pi i/4}}{\Gamma \left( \frac{1+i\sigma_n}{4} \right)}.$$

Эти результаты были получены в сотрудничестве с доктором Р. Ф. Гудричем из Радиационной лаборатории Мичиганского университета.

Случай эллипсоида вращения. Пусть теперь  $\xi$  и  $\eta$  обозначают эллипсоидальные координаты, соответствующие эллипсоиду вращения. Роль уравнения (4) играет уравнение  $w'' + \{\gamma^2 [1 + 2\varepsilon(\xi^2 - 1)^{-1}] + (\xi^2 - 1)^{-2}\} w = 0$ . Это уравнение сопоставляется с уравнением  $d^2 W/dz^2 + [\gamma^2(1 + \varepsilon z^{-1}) + (2z)^{-2}] W = 0$ , решениями которого являются функции Уиттекера  $W_{\varepsilon\gamma/2i, 0}(2i\gamma z)$ . Основная задача состоит в том, чтобы найти асимптотическое приближение этих функций равномерно для больших  $|\gamma|$  и при  $0 \leq |\varepsilon| \leq \varepsilon_0$ . Для  $\varepsilon$ , отделенного от нуля, изучение этого приближения дает результаты (16). При малых значениях  $\gamma(\xi_0 - 1)$ , т. е.  $\varepsilon = O(\gamma^{-1})$ , применение теории Мак-Келви (36) дает результаты, соответствующие результатам, полученным для цилиндра при условии (1). Для промежуточных значений  $\varepsilon$  качественная теория опять-таки неприменима. Ниже помещаются отдельные результаты для малых значений  $\gamma(\xi_0 - 1)$ .

а) Задача Дирихле. Если  $|\gamma(1 + \eta)| \gg 1$ , то

$$\frac{\partial v(\xi_0, \eta, \Xi, 1)}{\partial \xi} \sim \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^n 2^{1/2} e^{i\gamma(\eta - \Xi)} (\xi_0 + 1)^{1/2}}{\ln[2i\gamma(\xi_0 - 1)] (1 - \eta^2)^{1/2} (\Xi^2 - 1)^{1/2}} \left( \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right)^{n+1/2}.$$

б) Задача Неймана. Если  $|\gamma(1 + \eta)| \ll 1$ , то

$$v(\xi_0, \eta, \Xi, 1) \sim \sum_n^{\infty} -2^{-2n} i^n n! \gamma^{-n} e^{i\gamma(\eta - \Xi)} [(1 + \xi_0)(1 - \eta)(\Xi^2 - 1)]^{-1/2},$$

но если  $|\gamma(1 + \eta)| \gg 1$ , то

$$\mathcal{V}(\xi_0, \eta, \Xi, 1) \sim \sum_0^{\infty} (-1)^n 2^{1/2} e^{i\gamma(\eta - \Xi)} [(1 - \eta^2)(1 + \xi_0)(\Xi^2 - 1)]^{-1/2} \left(\frac{1 + \eta}{1 - \eta}\right)^{n+1/2}.$$

Эта статья была написана во время пребывания автора в СССР при поддержке Национального научного фонда.

Автор выражает благодарность А. П. Ершову, принявшему участие в написании русского текста статьи.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
16 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> N. D. Kazarinoff, R. K. Ritt, a) Trans. IRE Ref. Group on Antennas and Propagation, 7, № 4 (1959); б) Ann. of Phys., 6, № 3, 277 (1959). <sup>2</sup> N. D. Kazarinoff, Arch. f. Rat. Mech. and Anal., 2, № 2, 129 (1958). <sup>3</sup> R. W. McKelvey, a) Trans. Am. Math. Soc., 79, 103 (1955); б) 91, № 3, 410 (1959).



С. Г. КРЕЙН и Е. М. СЕМЕНОВ

# ОБ ОДНОЙ ШКАЛЕ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 29 XII 1960)

Пусть  $R$  — некоторое пространство, на котором определена мера  $\mu(E)$  (конечная или бесконечная). Будем рассматривать измеримые действительные функции  $f(t)$ , определенные на  $R$ . Для каждой такой функции обозначим через  $n_f(y)$  меру множества всех точек  $t \in R$ , в которых  $|f(t)| > y$ . Линейное множество всех суммируемых конечнозначных функций обозначим через  $S$ . Определенный на  $S$  функционал

$$\|f\|_{S_\alpha} = \int_0^\infty n_f^{1-\alpha}(y) dy \quad (1)$$

обладает всеми свойствами нормы. Пополнение пространства  $S$  по норме (1) будем обозначать через  $S_\alpha$ . Нетрудно показать, что  $S_\alpha$  состоит из всех измеримых функций, для которых интеграл в (1) конечен, и норма этих функций определяется формулой (1).

Пусть  $f \in S$ . Обозначим через  $C_1^*, C_2^*, \dots, C_n^*$  перестановку в убывающем порядке абсолютных величин всех ненулевых значений функции  $f(t)$  и положим  $C_{n+1}^* = 0$ . Пусть  $E_k$  — множество, состоящее из всех точек  $R$ , для которых  $|f(t)| \geq C_k^*$ . Тогда

$$\|f\|_{S_\alpha} = \sum_{k=1}^n (C_k^* - C_{k+1}^*) [\mu(E_k)]^{1-\alpha}. \quad (2)$$

Из этой формулы видно, что  $\|f\|_{S_1} = C_1^* = \text{vrai sup } |f(t)|$  и  $\|f\|_{S_0}$

$\sum_{k=1}^n (C_k^* - C_{k+1}^*) \mu(E_k) = \int |f(t)| d\mu$ . Таким образом, пространства  $S_0$  и  $S_1$  совпадают с пространствами  $L_1$  и  $L_\infty$ . В случае, когда  $R = [0, 1]$  и  $\mu$  — мера Лебега, пространства  $S_\alpha$  рассматривались ранее авторами (1).

Норма вводилась по эквивалентной формуле  $\|f\|_{S_\alpha} = (1 - \alpha) \int_0^1 t^{-\alpha} f^*(t) dt$ , где  $f^*(t)$  — перестановка функции  $|f(t)|$  в убывающем порядке.

Из формулы (2) видно, что норма  $\|f\|_{S_\alpha}$  при  $f \in S$  является логарифмически выпуклой функцией от  $\alpha$ , т. е. при  $\alpha < \beta < \gamma$

$$\|f\|_{S_\beta} \leq \|f\|_{S_\alpha}^{\frac{\gamma-\beta}{\gamma-\alpha}} \|f\|_{S_\gamma}^{\frac{\beta-\alpha}{\gamma-\alpha}}. \quad (3)$$

Для характеристических функций  $\chi_E(t)$  измеримых множеств  $E \subset R$  конечной меры неравенство (3) переходит в равенство.

Одно из важнейших свойств пространства  $S_\alpha$  описывается леммой:

Лемма. Пусть на множестве  $S$  определена полунорма  $\Phi(f)$  такая, что для любой характеристической функции  $\chi_E(t)$  справедливо

$$\Phi(\chi_E) \leq M \|\chi_E\|_{S_\alpha} = M [\mu(E)]^{1-\alpha}, \quad (4)$$

где  $M$  не зависит от выбора множества  $E$ .

Тогда для любой функции  $f \in S$  справедливо неравенство

$$\Phi(f) \leq 2^\alpha M \|f\|_{S_\alpha}. \quad (5)$$

Коэффициент  $2^\alpha$  можно опустить, если известно, что (4) справедливо для всех функций из  $S$ , принимающих только значения  $-1, 0, 1$ .

Доказательство. Сохраняя обозначения, принятые в (2), можно

записать, что  $f(t) = \sum_{k=1}^n (C_k^* - C_{k+1}^*) \operatorname{sign} f(t) \chi_{E_k}(t)$ . Пусть  $E_k = E_k^1 \cup E_k^2$ ,

причем  $f(t) > 0$  при  $t \in E_k^1$  и  $f(t) < 0$  при  $t \in E_k^2$ . Тогда  $\Phi(f) \leq$

$$\begin{aligned} &\leq \sum_{k=1}^n (C_k^* - C_{k+1}^*) [\Phi(\chi_{E_k^1}) + \Phi(\chi_{E_k^2})] \leq \sum_{k=1}^n (C_k^* - C_{k+1}^*) M \{[\mu(E_k^1)]^{1-\alpha} + \\ &+ [\mu(E_k^2)]^{1-\alpha}\} \leq 2^\alpha M \sum_{k=1}^n (C_k^* - C_{k+1}^*) [\mu(E_k)]^{1-\alpha} \leq 2^\alpha M \|f\|_{S_\alpha}. \end{aligned}$$

Коэффициент  $2^\alpha$  не появится, если  $\Phi(\operatorname{sign} f(t) \cdot \chi_E(t)) \leq M [\mu(E)]^{1-\alpha}$ . Лемма доказана.

Следствие 1. Пусть измеримая функция  $\varphi(t)$  обладает тем свойством, что для любого измеримого множества  $E \subset R$

$$\int_E |\varphi(t)| d\mu \leq M [\mu(E)]^{1-\alpha}, \quad (6)$$

где  $M$  не зависит от выбора множества  $E$ . Рассмотрим функционал

$$\varphi(f) = \int f(t) \varphi(t) d\mu. \quad (7)$$

Для полунормы  $\Phi(f) = |\varphi(f)|$  будет, в силу (6), выполнено неравенство (4) для всех функций из  $S$ , принимающих только значения  $-1, 0, 1$ . Из леммы тогда следует, что  $\varphi(f)$  будет на  $S$  ограниченным в норме пространства  $S_\alpha$  функционалом. Норма его будет вычисляться по формуле

$$\|\varphi\|_{S_\alpha^*} = \sup [\mu(E)]^{\alpha-1} \int_E |\varphi(t)| d\mu, \quad (8)$$

где supremum берется по всем измеримым множествам  $E \subset R$ .

Можно показать, что при  $0 \leq \alpha < 1$  всякий линейный функционал на пространстве  $S_\alpha$  представим в виде (7), где функция  $\varphi(t)$  обладает свойством (6). Таким образом, сопряженное к  $S_\alpha$  пространство  $S_\alpha^*$  при  $\alpha < 1$  можно рассматривать как пространство всех измеримых функций  $\varphi(t)$  с конечной нормой (8).

Следствие 2. Пусть линейный оператор  $A$ , определенный на  $S$  и действующий в банахово пространство  $F$ , ограничен в норме  $S_\alpha$  на множестве характеристических функций, т. е.  $\|A\chi_E\|_F \leq M \|\chi_E\|_{S_\alpha}$ ; тогда он может быть по непрерывности расширен до линейного ограниченного оператора, действующего из  $S_\alpha$  в  $F$ . Для доказательства утверждения достаточно применить лемму к функционалу  $\Phi(f) = \|Af\|_F$ .

Следствие 3. Пространство  $S_\alpha$  вложено в пространство  $L_{\frac{1}{1-\alpha}}$  и

$$\|f\|_{L_{\frac{1}{1-\alpha}}} \leq \|f\|_{S_\alpha}. \quad (9)$$

Неравенство (9) следует из того, что норма  $\Phi(f) = \|f\|_{\frac{1}{1-\alpha}}$  на характеристических функциях равна норме в пространстве  $S_\alpha$  и  $\Phi(f) = \Phi(|f|)$ .

Легко видеть, что в случае  $\mu(R) < \infty$  пространство  $S_\alpha$  содержит в себе все пространства  $L_{\frac{1}{1-\alpha}+\varepsilon}$  при  $\varepsilon > 0$ .

Следствие 4. Пусть на множестве  $S$  определены три полунормы  $\Phi_1(f)$ ,  $\Phi_{1+\tau}(f)$  и  $\Phi_2(f)$ , причем на характеристических функциях  $\chi_E(t)$   $\Phi_1(\chi_E) \leq M_1 \|\chi_E\|_{S_{\alpha_1}}$ ,  $\Phi_2(\chi_E) \leq M_2 \|\chi_E\|_{S_{\alpha_2}}$  и  $\Phi_{1+\tau}(\chi_E) \leq K \Phi_1^{1-\tau}(\chi_E) \Phi_2^\tau(\chi_E)$ , где  $\tau$  — некоторое число между 0 и 1. Тогда при  $\alpha = \alpha_\tau = (1-\tau)\alpha_1 + \tau\alpha_2$  справедливо неравенство (5) с константой  $M = K M_1^{1-\tau} M_2^\tau$ .

Следствие 5 (интерполяционная теорема). Пусть  $F_1, F_{1+\tau}$  и  $F_2$  — три банаховых пространства, имеющие непустое пересечение  $F$ , и пусть при  $h \in F$   $\|h\|_{F_{1+\tau}} \leq c \|h\|_{F_1}^{1-\tau} \|h\|_{F_2}^\tau$ , где  $c$  не зависит от выбора  $h \in F$ . Пусть  $A$  — оператор, определенный на  $S$ , действующий в  $F$  и обладающий свойствами:  $\|A(\lambda f)\|_{F_k} = |\lambda| \|Af\|_{F_k}$  и  $\|A(f+g)\|_{F_k} \leq \|Af\|_{F_k} + \|Ag\|_{F_k}$  ( $k = 1, 1+\tau, 2$ ).

Если для характеристических функций  $\chi_E(t)$   $\|A\chi_E\|_{F_1} \leq M_1 \|\chi_E\|_{S_{\alpha_1}}$  и  $\|A\chi_E\|_{F_2} \leq M_2 \|\chi_E\|_{S_{\alpha_2}}$ , то при любой  $f \in S$  справедливо неравенство

$$\|Af\|_{F_{1+\tau}} \leq 2^{\alpha_\tau} c M_1^{1-\tau} M_2^\tau \|f\|_{S_{\alpha_\tau}}, \quad \text{где } \alpha_\tau = (1-\tau)\alpha_1 + \tau\alpha_2. \quad (10)$$

Следствие 5 вытекает из следствия 4, если положить  $\Phi_k(f) = \|Af\|_{F_k}$  ( $k = 1, 1+\tau, 2$ ). Если оператор  $A$  линеен, то из неравенства (10) следует, что его можно расширить по непрерывности до ограниченного оператора, действующего из пространства  $S_{\alpha_\tau}$  в пространство  $F_{1+\tau}$ .

В случае, когда оператор  $A$  является единичным, из неравенства (10) при условии согласованности норм в пространствах  $F_{1+\tau}$  и  $S_{\alpha_\tau}$  следует, что пространство  $S_{\alpha_\tau}$  может быть вложено в пространство  $F_{1+\tau}$ , и наше утверждение носит характер теоремы вложения.

Определения. Будем говорить, что оператор  $A$  является оператором типа  $(\alpha, \beta)$  или максимального типа  $(\alpha, \beta)$  или минимального типа  $(\alpha, \beta)$  ( $0 \leq \alpha, \beta \leq 1$ ), если он является ограниченным оператором, действующим соответственно, из пространства  $L_{\frac{1}{1-\alpha}}$  в пространство  $L_{\frac{1}{1-\beta}}$  или из пространства  $S_\alpha$  в пространство  $S_\beta$  или из пространства  $S_{1-\alpha}^*$  в пространство  $S_{1-\beta}^*$ . Пространства  $L_{\frac{1}{1-\alpha}}$ ,  $S_\alpha$ ,  $S_{1-\alpha}^*$  могут быть определены для функций на  $R$  с мерой  $\mu$ , а пространства  $L_{\frac{1}{1-\beta}}$ ,  $S_\beta$ ,  $S_{1-\beta}^*$  — на другом множестве  $R_1$  с мерой  $\mu_1$ .

Следуя (2), оператор, определенный на функциональном пространстве, назовем квазилинейным, если

$$|A(\lambda, f)| \leq |\lambda| \|Af\|, \quad |A(f+g)| \leq \kappa (\|Af\| + \|Ag\|). \quad (11)$$

Аналог теоремы Марцинкевича (3). Пусть  $0 \leq \alpha_i \leq \beta_i < 1$  ( $i = 1, 2$ ) и  $\beta_1 \neq \beta_2$ . Если квазилинейный оператор  $A$  обладает свойствами  $\|A f^{1-\tau_1}\|_{S_{\alpha_1}}(y) \leq M_1 \|f\|_{S_{\alpha_1}}$  при  $f \in S_{\alpha_1}$ ;  $\|A f^{1-\tau_2}\|_{S_{\alpha_2}}(y) \leq M_2 \|f\|_{S_{\alpha_2}}$  при  $f \in S_{\alpha_2}$ , (12) то он является оператором максимального типа  $(\alpha_\tau, \beta_\tau)$ , где  $\alpha_\tau = (1-\tau)\alpha_1 + \tau\alpha_2$ ,  $\beta_\tau = (1-\tau)\beta_1 + \tau\beta_2$  ( $0 < \tau < 1$ ).

Эта теорема отличается от известной теоремы Марцинкевича тем, что вместо пространств  $L_p$  рассматриваются пространства  $S_\alpha$  и вместо операторов типа  $(\alpha, \beta)$  — операторы максимального типа  $(\alpha_\tau, \beta_\tau)$ . Доказательство приводится по той же схеме, по какой А. Зигмунд доказал теорему Марцинкевича (2). Для каждой функции из  $S_{\alpha_\tau}$  устанавливается неравенство

$$\|Af\|_{S_{\beta_\tau}} \leq K_\tau M_1^{1-\tau} M_2^\tau \|f\|_{S_{\alpha_\tau}} \quad (f \in S_{\alpha_\tau}), \quad \text{где } K_\tau = \frac{2\kappa}{|\beta_1 - \beta_2|} \left( \frac{\beta_1}{\tau} + \frac{\beta_2}{1-\tau} \right). \quad (13)$$

Когда оператор  $A$  линеен, справедливо более общее утверждение:



**Теорема 1.** Пусть  $0 \leq \alpha_i \leq \beta_i < 1$  ( $i = 1, 2$ ) и  $\alpha_1 \neq \alpha_2$ ,  $\beta_1 \neq \beta_2$ . Пусть оператор  $A$ , определенный на  $S$ , линейен и для характеристических функций  $\chi_E \in S$  справедливы неравенства

$$y n_{A\chi_E}^{1-\beta_1}(y) \leq M_1 [\mu(E)]^{1-\alpha_1}, \quad y n_{A\chi_E}^{1-\beta_2} \leq M_2 [\mu(E)]^{1-\alpha_2}. \quad (14)$$

Тогда он по непрерывности может быть расширен до оператора максимального типа  $(\alpha_\tau, \beta_\tau)$ , до оператора типа  $(\alpha_\tau, \beta_\tau)$  и до оператора минимального типа  $(\alpha_\tau, \beta_\tau)$ , где  $\alpha_\tau = (1 - \tau)\alpha_1 + \tau\alpha_2$ ,  $\beta_\tau = (1 - \tau)\beta_1 + \tau\beta_2$  ( $0 < \tau < 1$ ).

Условия (14) на характеристических функциях совпадают с условиями (12), поэтому на характеристических функциях выполнено (13); тогда из следствия 2 вытекает, что оператор  $A$  расширяется до оператора максимального типа  $(\alpha_\tau, \beta_\tau)$ . Тот факт, что при условиях (14) оператор  $A$  расширяется до оператора типа  $(\alpha_\tau, \beta_\tau)$ , доказан Стейном и Уэйсом<sup>(4)</sup>. Возможность расширить оператор  $A$  до оператора минимального типа показывается путем перехода к сопряженному оператору.

Заметим, что условия (14) заведомо выполнены, если оператор  $A$  является оператором типов  $(\alpha_i, \beta_i)$ , либо максимальных типов  $(\alpha_i, \beta_i)$ , либо минимальных типов  $(\alpha_i, \beta_i)$  ( $i = 1, 2$ ). Отсюда вытекает:

**Следствие.** Если  $\alpha_i, \beta_i$  ( $i = 1, 2$ ) удовлетворяют условиям теоремы и линейный оператор  $A$ , определенный на  $S$  при  $0 < \tau < 1$  расширяется по непрерывности до оператора одного из типов  $(\alpha_\tau, \beta_\tau)$ , то он расширяется по непрерывности и до оператора двух других типов  $(\alpha_\tau, \beta_\tau)$  ( $0 < \tau < 1$ ).

Для ряда важных операторов известен их тип. Это позволяет делать вывод о том, что эти операторы являются одновременно операторами максимального и минимального типа. Приведем наиболее важные примеры.

Оператор, соответствующий преобразованию Гильберта на вещественной оси, является оператором всех трех типов  $(\alpha, \alpha)$  при  $0 < \alpha < 1$ . Оператор, переводящий данный тригонометрический ряд в сопряженный<sup>(5)</sup>, является также оператором всех трех типов  $(\alpha, \alpha)$  ( $0 < \alpha < 1$ ). Оператор типа потенциала  $Af = \int \frac{f(y)}{|x-y|^\lambda} dy$ , определенный на функциях в  $n$ -мерной области, при  $0 < \alpha < \lambda/n$  является оператором всех трех типов  $(\alpha, \beta)$ , где  $\beta = 1 + \alpha - \lambda/n$ .

Наличие теорем об операторах типа потенциала в пространствах  $S_\lambda$  и  $S_\lambda^*$  позволяет рассмотреть пространства функций, обобщенные производные которых принадлежат пространствам  $S_\alpha$  и  $S_\alpha^*$ , и получить для них теоремы вложения, вполне аналогичные теоремам С. Л. Соболева<sup>(6)</sup>.

Априорные оценки для решений дифференциальных уравнений эллиптического типа в пространствах  $L_p$ , полученные А. И. Кошелевым<sup>(7)</sup>, можно также рассматривать как установление типа некоторых операторов и получить априорные оценки для решений в нормах  $S_\alpha$  и  $S_\alpha^*$ .

Заметим, наконец, что условия теоремы 1 не являются необходимыми для того, чтобы оператор  $A$  являлся одновременно оператором трех типов  $(\alpha_\tau, \beta_\tau)$ . Легко построить пример оператора с таким свойством, для которого условие (14) не будет выполнено.

**Примечание при корректуре.** Как стало известно авторам, пространства  $S_\alpha$  и их сопряженные для случая лебеговой меры на  $[0, 1]$  изучались Лоренцом<sup>(8)</sup> без связи с интерполяционными теоремами.

Воронежский лесотехнический институт

Поступило  
18 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Г. Крейн, ДАН, 132, № 3 (1960). <sup>2</sup> A. Zygmund, J. Math. Pures et Appl., 35, 223 (1956). <sup>3</sup> J. Marcinkiewicz, C. R., 208, 405 (1939). <sup>4</sup> E. M. Stein, G. Weiss, J. Math. and Mech., Indiana, 8, № 2 (1959). <sup>5</sup> А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, 1939. <sup>6</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в задачах математической физики, Л., 1950. <sup>7</sup> А. И. Кошелев, УМН, 13, № 4 (1958). <sup>8</sup> G. G. Lorentz, Ann. Math., 51, № 1, 37 (1950).

Н. П. КУПЦОВ

# ОБ УСЛОВИЯХ НЕСАМОСОПРЯЖЕННОСТИ ЛИНЕЙНОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ОПЕРАТОРА ВТОРОГО ПОРЯДКА

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 21 I 1961)

Рассмотрим на полуоси  $[0, \infty)$  оператор  $Ly$ , определяемый дифференциальным выражением

$$-y'' + q(x)y \quad (1)$$

и краевым условием

$$\cos \alpha \cdot y(0) + \sin \alpha \cdot y'(0) = 0. \quad (2)$$

Функцию  $q(x)$  будем предполагать действительной и суммируемой на всяком конечном отрезке, принадлежащем  $[0, \infty)$ . Известно <sup>(1)</sup>, стр. 103—109, что этот оператор или самосопряженный (индексы дефекта в этом случае  $(0, 0)$ ) или имеет индексы дефекта  $(1, 1)$ . Одно из наиболее сильных достаточных условий самосопряженности  $Ly$  указано Сирсом <sup>(2)</sup>: если существует положительная неубывающая функция  $Q(x)$  такая, что

$$q(x) \geq -Q(x) \text{ и } \int_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{Q(x)}} = +\infty, \text{ то } Ly \text{ — самосопряженный оператор.}$$

Некоторые новые результаты в этом направлении получены Бринком <sup>(6)</sup>. М. А. Наймарк <sup>(2)</sup>, стр. 270) и В. Б. Лидский <sup>(4)</sup> указали достаточные условия для самосопряженности  $Ly$ :

1°. Признак М. А. Наймарка. Если  $q(x)$  и  $q'(x)$  абсолютно непрерывны на  $[0, \infty)$ ,  $q'(x) \leq 0$ ,  $q''(x) \leq 0$ ,  $\lim_{x \rightarrow \infty} q(x) = -\infty$ ,  $|q'(x)| =$

$= O(|q(x)|^\alpha)$  ( $0 < \alpha < \frac{3}{2}$ ) и  $\int_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{|q(x)|}} < \infty$ , то  $Ly$  имеет индексы дефекта  $(1, 1)$ .

2°. Признак В. Б. Лидского\*. Оператор  $Ly$  — самосопряженный, если  $q(x)$  отрицательна и абсолютно непрерывна на  $[0, \infty)$  и  $q'(x) \leq \frac{2+\varepsilon}{x} q(x)$  при каком-нибудь  $\varepsilon > 0$ .

В настоящей заметке устанавливаются новые достаточные условия самосопряженности  $Ly$ .

Пусть  $s(x) > 0$  и  $\varphi(x)$  — произвольные функции, абсолютно непрерывные на  $[0, \infty)$ . Тогда для любого решения дифференциального уравнения

$$y'' - q(x)y = 0$$

\* Признак В. Б. Лидского установлен для систем вида  $\ddot{x}_i = \sum_{j=1}^n q_{ij} x_j$ . Здесь сформулирован частный признак при  $n = 1$ .

$$y^2(x) \leq \frac{C}{\sqrt{s(x)}} \exp \left[ \int_0^x \sqrt{\left(\frac{s'}{2s} - 2\varphi\right)^2 + \frac{1}{s}(\varphi' - \varphi^2 + q + s)^2} d\xi \right],$$

где

$$C = \frac{1}{\sqrt{s(0)}} [(\varphi^2(0) + s(0)) y^2(0) + 2\varphi(0) y(0) y'(0) + y'^2(0)].$$

Отсюда вытекает:

**Теорема 1.** Если существуют абсолютно непрерывные на  $[0, \infty)$  функции  $s(x) > 0$  и  $\varphi(x)$  такие, что

$$\int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{s(x)}} \exp \left[ \int_0^x \sqrt{\left(\frac{s'}{2s} - 2\varphi\right)^2 + \frac{1}{s}(\varphi' - \varphi^2 + q + s)^2} d\xi \right] dx < \infty, \quad (3)$$

то оператор  $Ly$  имеет индексы дефекта (1,1).

К сожалению, этот признак не является достаточно эффективным, так как неясно, каким способом следует выбирать  $s(x)$  и  $\varphi(x)$ . В этом отношении более удобным является следующий признак:

**Теорема 2.** Пусть  $Q(x)$  — произвольная положительная функция на  $[0, \infty)$ , абсолютно непрерывная вместе с  $Q'(x)$ . Если существует отрицательная абсолютно непрерывная на  $[0, \infty)$  функция  $\bar{q}(x)$ , обладающая свойствами ( $x_0$  — произвольное положительное число):

$$\frac{\bar{q}'(x)}{\bar{q}(x)} \geq \frac{Q'(x)}{Q(x)} \text{ для } x \geq x_0; \quad (4)$$

$$\int_{x_0}^\infty \frac{|q(x) - \bar{q}(x)|}{\sqrt{|q(x)|}} dx < \infty; \quad (5)$$

$$\int_{x_0}^\infty \frac{1}{\sqrt{Q(x)}} \exp \left[ \frac{1}{4} \int_{x_0}^x \frac{1}{\sqrt{|q(\xi)|}} \left| \frac{Q''(\xi)}{Q(\xi)} - \frac{5}{4} \frac{Q'^2(\xi)}{Q^2(\xi)} \right| d\xi \right] dx < \infty, \quad (6)$$

то оператор  $Ly$  имеет индексы дефекта (1,1).

Для доказательства достаточно воспользоваться теоремой 1, положив  $s(x) = -\bar{q}(x)$  и  $\varphi(x) = Q'(x)/4Q(x)$ . Тогда

$$\begin{aligned} & \int_{x_0}^x \sqrt{\left(\frac{s'}{2s} - 2\varphi\right)^2 + \frac{1}{s}(\varphi' - \varphi^2 + q + s)^2} d\xi \\ & \leq \int_{x_0}^x \left| \frac{\bar{q}'(\xi)}{2\bar{q}(\xi)} - \frac{Q'(\xi)}{2Q(\xi)} \right| d\xi + \frac{1}{4} \int_{x_0}^x \frac{1}{\sqrt{|q(\xi)|}} \left| \frac{Q''(\xi)}{Q(\xi)} - \frac{5}{4} \frac{Q'^2(\xi)}{Q^2(\xi)} \right| d\xi \\ & + \int_{x_0}^x \frac{1}{\sqrt{|q(\xi)|}} |q(\xi) - \bar{q}(\xi)| d\xi = \frac{1}{2} \ln \frac{|\bar{q}(x)|}{|\bar{q}(0)|} - \frac{1}{2} \ln \frac{Q(x)}{Q(0)} + \\ & + \frac{1}{4} \int_{x_0}^x \frac{1}{\sqrt{|q(\xi)|}} \left| \frac{Q''(\xi)}{Q(\xi)} - \frac{5}{4} \frac{Q'^2(\xi)}{Q^2(\xi)} \right| d\xi + \int_{x_0}^x \frac{|q(\xi) - \bar{q}(\xi)|}{\sqrt{|q(\xi)|}} d\xi. \end{aligned}$$

Теперь, опираясь на условия теоремы 2, легко можно установить справедливость соотношения (3). Из теоремы 2 нетрудно получить указанные выше признаки В. Б. Лидского и М. А. Наймарка. В первом случае достаточно положить  $Q(x) = x^{2+\varepsilon}$  и  $\bar{q}(x) = q(x)$ . Для вывода признака М. А. Наймарка положим  $Q(x) = -q(x)$  и  $\bar{q}(x) = q(x)$ . Тогда условия (4)



и (5) будут выполнены. Перейдем к проверке условия (6):

$$\begin{aligned} I(x) &= \int_{x_0}^x \frac{1}{V|q|} \left| \frac{q''}{q} - \frac{5}{4} \frac{q'^2}{q^2} \right| d\xi \leq \int_{x_0}^x |q|^{-3/2} |q''| d\xi + \frac{5}{4} \int_{x_0}^x |q|^{-5/2} q'^2 d\xi \\ &= -q'(x) |q(x)|^{-3/2} + q'(x_0) |q(x_0)|^{-3/2} + \frac{11}{4} \int_{x_0}^x |q|^{-5/2} q'^2 d\xi \leq \\ &\leq M |q(x)|^{\alpha-3/2} + \frac{11M}{4} \int_{x_0}^x |q|^{\alpha-5/2} |q'| d\xi = \\ &= M |q(x)|^{\alpha-3/2} + \frac{11M}{4(3/2-\alpha)} [ |q(x_0)|^{\alpha-3/2} - |q(x)|^{\alpha-3/2} ], \end{aligned}$$

$$\text{где } M = \sup_{x_0 \leq x < \infty} \frac{|q'(x)|}{|q(x)|^\alpha}.$$

Учитывая соотношение  $\alpha < 3/2$ , без труда получаем  $I(x) \leq M_1$ , где  $M_1$  не зависит от  $x$ . Следовательно,

$$\int_{x_0}^{\infty} \frac{1}{V|Q(x)|} e^{1/4 I(x)} dx \leq e^{1/4 M_1} \int_{x_0}^{\infty} \frac{dx}{V|q(x)|} < \infty.$$

**Теорема 3.** Пусть  $Q(x)$  — произвольная функция, положительная, неубывающая и абсолютно непрерывная на  $[0, \infty)$ . Пусть, далее,  $Q'(x)$  абсолютно непрерывна и  $Q^{-\beta}(x)$  выпукла на  $[0, \infty)$  при некотором  $\beta \in (0, 1/2)$ .

Пусть, наконец,  $\int_0^{\infty} \frac{dx}{V|Q(x)|} < \infty$ . Если существует отрицательная абсолютно непрерывная на  $[0, \infty)$  функция  $\bar{q}(x)$ , обладающая свойствами  $x_0$  — произвольное положительное число):

$$\frac{\bar{q}'(x)}{\bar{q}(x)} \geq \frac{Q'(x)}{Q(x)} \quad \text{для } x \geq x_0; \quad (7)$$

$$\int_{x_0}^{\infty} \frac{|q(x) - \bar{q}(x)|}{V|\bar{q}(x)|} dx < \infty, \quad (8)$$

то  $Ly$  имеет индексы дефекта (1,1).

**Доказательство.** Достаточно проверить, что для  $Q(x)$  выполнено условие (6). Из (7) следует

$$|\bar{q}(x)| \geq C Q(x), \quad (9)$$

где  $C > 0$  и не зависит от  $x$ . Положим  $Q^{-\beta}(x) = \gamma(x)$ . Из свойств  $Q(x)$  вытекает:  $\gamma'(x) \leq 0$  на  $[0, \infty)$  и  $\gamma''(x) \geq 0$  почти всюду на  $[0, \infty)$ . Тогда, учитывая (9), можно записать

$$\begin{aligned} K(x) &= \int_0^{\infty} \frac{1}{V|\bar{q}(x)|} \left| \frac{Q''}{Q} - \frac{5}{4} \frac{Q'^2}{Q^2} \right| dx \leq \\ &\leq \frac{1}{\beta V^c} \int_0^{\infty} \gamma^{1/2\beta}(x) \left| \frac{\gamma''(x)}{\gamma(x)} + \left( \frac{1}{4\beta} - 1 \right) \frac{\gamma'^2(x)}{\gamma^2(x)} \right| dx \leq \\ &\leq C_1 \int_0^{\infty} \gamma^{1/2\beta-1} \gamma'' dx + C_2 \int_0^{\infty} \gamma^{1/2\beta-2} \gamma'^2 dx, \end{aligned}$$

где  $C_1$  и  $C_2$  не зависят от  $x$ .

Принимая во внимание неравенство  $\beta < 1/2$ , интегрируем по частям ( $C_3$  — постоянная, не зависящая от  $x$ ):

$$K(x) \leq C_1 \left[ \gamma^{1/2\beta-1} \gamma' \right]_0^\infty - \left( \frac{1}{2\beta} - 1 \right) \int_0^\infty \gamma^{1/2\beta-2} \gamma'^2 dx + \\ + C_2 \left[ \gamma^{1/2\beta-1} \gamma' \right]_0^\infty - \frac{1}{(1/2\beta-1)} \int_0^\infty \gamma^{1/2\beta-1} \gamma'' dx \leq C_3.$$

Теорема доказана.

Из работы Э. Шноля<sup>(5)</sup> вытекает, что в формулировке теоремы 3 нельзя отбросить выпуклость функции  $Q^{-\beta}(x)$ . Из той же работы следует, что дифференциальное неравенство (7) нельзя заменить неравенством  $\bar{q}(x) \leq -Q(x)$ .

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило  
14 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Левитан, Разложение по собственным функциям, М., 1950.  
<sup>2</sup> М. А. Наймарк, Линейные дифференциальные операторы, М., 1954. <sup>3</sup> D. B. Sears, Canad. J. Math., 2, 314 (1950). <sup>4</sup> В. Б. Лидский, ДАН, 95, № 2, 217 (1954).  
<sup>5</sup> Э. Шноль, УМН, 9, в. 4 (62), 113 (1954). <sup>6</sup> J. Brinck, Math. Scand., 7, № 1, 219 (1959).

Академик А. И. МАЛЫЦЕВ

# НЕРАЗРЕШИМОСТЬ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ТЕОРИИ КОНЕЧНЫХ ГРУПП

В связи с изучением элементарных теорий различных классов алгебр естественно возник вопрос об алгоритмической разрешимости элементарной теории класса всех конечных групп. Вопрос этот в качестве открытой проблемы упомянут в известной книге А. Тарского, А. Мостовского и Р. Робинсона <sup>(1)</sup>. В настоящей заметке доказывается, что элементарная теория класса всех конечных групп неразрешима. В процессе доказательства и в качестве следствий устанавливается неразрешимость элементарных теорий некоторых других классов конечных групп, а также некоторых классов колец и полугрупп.

п<sup>о</sup> 1. Пусть  $K$  — произвольное фиксированное поле. Обозначим через  $\mathfrak{A}$  класс всех (неассоциативных) колец, являющихся алгебрами конечной размерности над  $K$ . Ф о р м у л а м и будем называть формулы узкого исчисления предикатов, единственными внелогическими символами которых будут символ равенства элементов и символ умножения. Формулу  $ax = x \& x^2 = x \& x \neq 0$  сокращенно будем обозначать через  $(a, x)$ . Индивидуальные предметные символы  $a, b$  будут играть далее особую роль. Формула  $\mathfrak{A}(a, b)$  с индивидуальными предметными символами  $a, b$  будет называться н о р м а л ь н о й, если  $\mathfrak{A}$  есть конъюнкция некоторой формулы  $\mathfrak{A}_1$  с теми же индивидуальными предметными символами, формул

$$a1) (x)(y)(x \neq y \& (a, x) \& (a, y) \rightarrow xy = x \vee yx = y \& xy \neq 0 \vee yx = 0),$$

$$a2) (x)(y)(z)((a, x) \& (a, y) \& (a, z) \& xy \neq 0 \& yz \neq 0 \rightarrow xz \neq 0),$$

$$a3) a^2 = 0 \& (x)((a, x) \rightarrow xa = 0),$$

$$a4) ab = 0 \& (x)(y)((a, x) \& (b, y) \rightarrow xy = 0) \& ba = a$$

и формул  $b1, b2, b3$ , получающихся из  $a1, a2, a3$  заменой символа  $a$  символом  $b$ . Кольцо  $R \in \mathfrak{A}$  будем называть  $\mathfrak{A}$ -кольцом, если в нем выделены элементы  $a, b$ , для которых  $\mathfrak{A}(a, b)$  является истинным предложением в  $R$ , т. е. если в  $R$  истинна замкнутая формула  $(\exists a)(\exists b) \mathfrak{A}(a, b)$ . Элемент  $x$   $\mathfrak{A}$ -кольца  $R$  будет называться  $a$ -элементом, если формула  $(a, x)$  истинна.

Модифицируя основное определение из <sup>(2)</sup>, будем говорить, что формула  $\mathfrak{A}$  представляет функцию  $f(m)$  в классе  $\mathfrak{A}$ , если выполнены следующие условия: 1) формула  $\mathfrak{A}$  нормальна; 2) в любом  $\mathfrak{A}$ -кольце из класса  $\mathfrak{A}$ , содержащем  $m$   $a$ -элементов, имеется ровно  $f(m)$   $b$ -элементов ( $m = 0, 1, 2, \dots$ ); 3) для каждого  $m = 0, 1, 2, \dots$  в  $\mathfrak{A}$  существует  $\mathfrak{A}$ -кольцо, имеющее  $m$   $a$ -элементов.

Теорема 1. Для каждой нормально заданной общерекурсивной функции  $f(m)$  может быть эффективно построена формула  $\mathfrak{A}$ , представляющая эту функцию в классе  $\mathfrak{A}$ .

В силу теоремы Дж. Робинсона <sup>(3)</sup> теорема 1 будет доказана, если будут построены формулы, представляющие функции  $\lambda(m) = m + 1$ ,  $\rho(m) = m - [V\overline{m}]^2$ , и будет указан эффективный способ построения формул.



представляющих функции  $g(x) + h(x)$ ,  $g(h(x))$ ,  $g^{-1}(x)$  при условии, что заданы формулы, представляющие функции  $g(x)$ ,  $h(x)$ . Мы построим здесь лишь формулы для функций  $m + 1$  и  $g^{-1}(x)$ , так как остальные строятся аналогично.

Обозначим через  $\mathfrak{A}(a, b, c)$  конъюнкцию формул  $a_1 \dots a_4$ ,  $b_1 \dots b_3$  и формул

$$(x)((a, x) \rightarrow (b, cx)); \quad (1)$$

$$(x)(y)((a, x) \& (a, y) \& cx = cy \rightarrow x = y); \quad (2)$$

$$(\exists z)[(b, z) \& (x)((a, x) \rightarrow cx \neq z) \& (y)(y \neq z \& (b, y) \rightarrow \rightarrow (\exists x)((a, x) \& y = cx))]. \quad (3)$$

Формула  $(\exists c)\mathfrak{A}$  представляет функцию  $m + 1$ . Действительно, пусть в каком-либо кольце  $R \in \mathfrak{R}$  существуют элементы  $a, b, c$ , обладающие свойствами (1), (2), (3). Согласно (3) множество  $b$ -элементов  $R$  состоит из элемента  $z$ , определяемого требованием (3), и всех  $a$ -элементов, умноженных на  $c$ . Так как в силу (2) умножение различных  $a$ -элементов на  $c$  дает различные  $b$ -элементы, то число  $b$ -элементов в  $R$  на 1 больше числа  $a$ -элементов.

Чтобы построить  $\mathfrak{A}$ -кольцо, имеющее заданное число  $m$   $a$ -элементов, берем алгебру над  $K$  с базисом  $a, b, c, x_1, \dots, x_m, y_1, \dots, y_{m+1}$  и вводим для базисных элементов соотношения  $ba = a$ ,  $ax_i = x_i = x_i x_j$ ,  $cx_i = y_i$ ,  $by_i = y_i = y_i y_j$  ( $i \leq j$ ;  $i, j = 1, 2, \dots$ ). Все остальные парные произведения базисных элементов полагаем равными 0. Ясно, что полученная алгебра будет  $\mathfrak{A}$ -кольцом, в котором  $a$ -элементами будут  $x_1, \dots, x_m$ .

п° 2. Пусть некоторая функция  $g(m)$  представляется формулой  $\mathfrak{A}(a, b)$  и пусть уравнение  $g(x) = m$  разрешимо для каждого  $m = 0, 1, 2, \dots$ . По определению символом  $g^{-1}(m)$  обозначается наименьшее решение указанного уравнения. Вводим формулу  $\mathfrak{A}(a, b; p)$ , выражающую следующие требования: а) совокупность  $R_p$  элементов  $x$ , удовлетворяющих условию  $px = x$ , есть подкольцо; б) элементы  $a, b$  принадлежат  $R_p$ ; в) в  $R_p$  формула  $\mathfrak{A}(a, b)$  истинна. Иначе говоря,  $\mathfrak{A}(a, b; p)$  есть конъюнкция формулы

$$(x)(y)(px = x \& py = y \rightarrow p(xy) = xy) \& pa = a \& pb = b$$

и релятивизации формулы  $\mathfrak{A}(a, b)$  для множества элементов  $x$ , удовлетворяющих условию  $px = x$ .

Обозначаем через  $\mathfrak{B}(a, b, a', b', p)$  конъюнкцию формулы  $\mathfrak{A}(a', b'; p)$  и формулы

$$(x)\{px = x \& (a', x) \rightarrow (\exists uvde)[\mathfrak{A}(u, v; d) \& \quad (4)$$

$$\& (y)((a', y) \& py = y \& yx = y \& y \neq x \rightarrow d \cdot ey = ey \& (u, ey)) \& \quad (5)$$

$$\& (y)(z)((a', y) \& py = y \& pz = z \& (a', z) \& y \neq z \rightarrow ey \neq ez) \& \quad (6)$$

$$\& (y)((u, y) \& dy = y \rightarrow (\exists z)(pz = z \& (a', z) \& xz = 0 \& y = ez)) \& \quad (7)$$

$$\& (\exists f)(y)(y')(py = y \& (b', y) \& (b', y') \& py' = y' \& fy = fy' \rightarrow y = y' \& \quad (8)$$

$$\begin{aligned} & \& d \cdot fy = fy \& (v, fy) \& (\exists z)(dz = z \& (v, z) \& fy \cdot z \neq fy)) \vee \\ & \vee (\exists f)(y)(y')(dy = y \& (v, y) \& (v, y') \& dy' = y' \& fy = fy' \rightarrow y = y' \& \\ & \& p \cdot fy = fy \& (b', fy) \& (\exists z)(pz = z \& (b', z) \& fy \cdot z \neq fy)) \& \\ & \& (x)((a, x) \leftrightarrow px = x \& (b', x) \& (x)((b, x) \leftrightarrow px = x \& (d', x))) \}. \end{aligned} \quad (9)$$

Формула  $\mathfrak{B}(a, b, a', b'; p)$  вместе с формулами  $a_1 \dots a_4$ ,  $b_1 \dots b_3$  определяет функцию  $g^{-1}(m)$ . Действительно, пусть в кольце  $R \in \mathfrak{R}$  найдлись элементы  $a, b, a', b', p$  такие, что в  $R$  истинна формула  $\mathfrak{B}$  и число  $a$ -элементов в  $R$  равно  $m$ . Формула  $\mathfrak{A}(a', b')$  истинна в  $R_p$  и  $R_p$  есть

подкольцо, множество  $b'$ -элементов которого совпадает с множеством  $a$ -элементов кольца  $R$ , а множество  $a'$ -элементов  $R_p$ , в силу (9), совпадает с множеством  $b$ -элементов  $R$ . Поэтому  $m = g(n)$ , где  $n$  — число  $b$ -элементов в  $R$ . В силу  $a1 - a3$   $a'$ -элементы  $R_p$  можно обозначить символами  $x_1, \dots, x_n$  так, что для них будут справедливы соотношения  $x_i x_j = x_i x_i = x_i$ ,  $x_i x_i = 0$  ( $i < j$ ). Согласно (4), для каждого  $x_i$ ,  $1 \leq i \leq n$ , в  $R$  найдутся элементы  $u, v, d, e$  такие, что совокупность  $R_d$  будет  $\mathfrak{A}$ -подкольцом с выделенными элементами  $u, v$ . Условия (5) — (8) гарантируют, что число  $u$ -элементов в  $R_d$  равно  $i - 1$ , а число  $v$ -элементов в  $R_d$  отлично от  $m$ , т. е. что  $g(i - 1) \neq m$ .

Итак, если в каком либо  $\mathfrak{B}$ -кольце  $R$  число  $a$ -элементов равно  $m$  и число  $b$ -элементов равно  $n$ , то  $g(n) = m$  и, одновременно,  $g(i) \neq m$  для  $0 \leq i < n$ , т. е.  $n = g^{-1}(m)$ .

Остается проверить 3). Пусть задано  $m$ . Полсжим  $n = g^{-1}(m)$ . По условию, для каждого  $i = 0, 1, \dots, n$  существует  $\mathfrak{A}$ -кольцо  $R_i$  с выделенными элементами  $a_i, b_i$ , имеющее  $i$   $a_i$ -элементов  $x_{i1}, \dots, x_{ii}$  и  $g(i)$   $b_i$ -элементов  $y_{i1}, \dots, y_{ig(i)}$ , связанных соотношениями  $a_i x_{i\alpha} = x_{i\alpha} x_{i\beta} = x_{i\alpha} x_{i\alpha} = x_{i\alpha}$ ,  $x_{i\beta} x_{i\alpha} = 0$ ,  $b_i y_{i\alpha} = y_{i\alpha} y_{i\beta} = y_{i\alpha} y_{i\alpha} = y_{i\alpha}$ ,  $y_{i\beta} y_{i\alpha} = 0$ ,  $a_i b_i = a_i^2 = b_i^2 = 0$ ,  $b_i a_i = a_i$  ( $\alpha < \beta$ ). Из этих соотношений следует, что  $a_i$ -элементы,  $b_i$ -элементы и  $a_i, b_i$  в совокупности линейно независимы. Поэтому их можно дополнить подходящими элементами  $z_{i1}, \dots, z_{i\alpha_i}$  до базиса  $R_i$ . Предполагая алгебры  $R_i$  не имеющими общих элементов, строим формально новую алгебру  $R$ . Базис  $R$  образуют базисные элементы всех  $R_i$  и новые элементы  $d_i, e_i, f_i, a, b$  ( $i = 1, \dots, n$ ). Умножение базисных элементов, принадлежащих  $R_i$ , производим по правилам  $R_i$  и полагаем  $d_i x = x$  ( $x \in R_i$ ),  $e_i x_{nj} = x_{ij}$  ( $i > j$ ),  $ba = a$ ,  $ax_{ni} = x_{ni}$ ,  $by_{ni} = y_{ni}$ ,  $f_i x_{nj} = y_{ij}$  для  $g(i) > m$ ,  $f_i y_{ij} = x_{nj}$  для  $g(i) < m$ . Остальные произведения считаем равными 0. Алгебра  $R$  удовлетворяет требованиям  $a1 - a4$ ,  $b1 - b3$  и  $\mathfrak{B}(a, b, a', b', p)$  при  $a' = a_n$ ,  $b' = b_n$ ,  $p = d_n$ . Тем самым теорема 1 доказана.

п° 3. Из теоремы 1 легко получается

Следствие. Для каждой нормально заданной общерекурсивной функции  $f(m)$  может быть эффективно построена формула  $\mathfrak{B}(a, b)$ , представляющая эту функцию в классе  $\mathfrak{K}_1$  алгебр конечной размерности над  $K$  и обладающих единицей.

Пусть  $\mathfrak{A}(a, b)$  — формула, представляющая  $f(m)$  в  $\mathfrak{K}$ , и пусть  $R$  —  $\mathfrak{A}$ -кольцо из  $\mathfrak{K}$ , имеющее  $m$   $a$ -элементов. Обозначаем через  $\mathfrak{B}(a', b', a, b, p)$  конъюнкцию формул  $a'1 - a'4$ ,  $b'1 - b'3$ , формулы  $\mathfrak{A}(a, b; p)$  и формулы

$$(x)((a', x) \leftrightarrow px = x \& (a, x)) \& (x)((b', x) \leftrightarrow px = x \& (b, x)).$$

Формула  $\mathfrak{B}(a', b', a, b, p)$  с выделенными элементами  $a', b'$  представляет функцию  $f(m)$  в классе  $\mathfrak{K}_1$ . Действительно, свойствами 1), 2)  $\mathfrak{B}$  заведомо обладает. С другой стороны, присоединяя к базису  $R$  новые элементы  $a', b', p, e$  и полагая  $eu = ue = pu = u$ ,  $up = 0$  для  $u \in R$ ,  $a'x = x$ ,  $b'y = y$ , если  $x$  —  $a$ -элемент и  $y$  —  $b$ -элемент  $R$ , и  $b'a' = a'$ ,  $a'^2 = b'^2 = 0$ , получим  $\mathfrak{B}$ -кольцо, имеющее  $m$   $a'$ -элементов и обладающее единицей  $e$ .

п° 4. Из теоремы 1 и указанного следствия обычным путем получается:

Теорема 2. Класс  $\mathfrak{K}$  всех колец, являющихся алгебрами конечной размерности над произвольным фиксированным полем  $K$ , и класс  $\mathfrak{K}_1$  всех  $\mathfrak{K}$ -колец, имеющих единицу, имеют неразрешимые элементарные теории.

Для доказательства достаточно взять общерекурсивную функцию  $f(m)$  с нерекурсивным множеством значений и построить представляющую ее в  $\mathfrak{K}_1$  формулу  $\mathfrak{A}(a, b)$ . Тогда ложность формулы

$$\mathfrak{A}(a, b) \& (\exists x_1 \dots x_n) (\bigwedge_{i+j} (x_i \neq x_j \& (b, x_i)) \& (y) ((b, y) \rightarrow \bigvee_i y = x_i))$$

в каждом  $\mathfrak{M}_1$ -кольце будет равносильна неразрешимости уравнения  $f(x) = n$ .

*Следствие. Элементарные теории класса всех конечных колец с тождеством  $px = 0$  ( $p$  — фиксированное простое) и класса всех конечных колец неразрешимы.*

Первое утверждение получается из теоремы 2 в том случае, когда  $K$  есть простое поле характеристики  $p$ , а второе вытекает из первого, так как  $\mathfrak{M}_0$  есть конечно аксиоматизируемый подкласс в  $\mathfrak{M}$ .

$\text{п}^\circ 5$ . В статье <sup>(4)</sup> установлено соответствие между кольцами с единицей и метабелевыми группами особого конечно аксиоматизируемого класса. При этом соответствии классу колец с единицей простой нечетной характеристики  $p$  отвечает конечно аксиоматизируемый подкласс класса всех метабелевых групп с тождеством  $x^p = 1$ . Там же указан эффективный способ, позволяющий для каждой замкнутой формулы, относящейся к кольцам с единицей, получить формулу для групп такую, что истинность первой формулы на кольце равносильна истинности второй формулы на соответствующей группе. Так как конечные кольца при этом переходят в конечные группы, то из следствия теоремы 2 непосредственно получается:

*Теорема 3. Элементарная теория класса всех конечных метабелевых групп с тождеством  $x^p = 1$  ( $p$  — нечетное простое) неразрешима.*

Указанный в этой теореме класс групп является конечно-аксиоматизируемым подклассом класса всех конечных групп, класса всех конечных метабелевых групп, класса всех конечных полугрупп и т. п. Поэтому элементарные теории всех упомянутых классов неразрешимы.

Пусть  $\mathfrak{Q}$  — метабелево кольцо Ли нечетной простой характеристики  $p$ . Определяя в  $\mathfrak{Q}$  новую операцию умножения формулой  $xy = x + y + \frac{1}{2}[xy]$ , обратим  $\mathfrak{Q}$  в метабелеву  $p$ -группу, причем имеем  $[xy] = xyx^{-1}y^{-1}$ ,  $x + y = xy[yx]^{1/2}$ . Обратно, вводя в произвольную метабелеву  $p$ -группу операции  $[xy]$  и  $x + y$  посредством указанных формул, получим метабелево кольцо Ли характеристики  $p$ . Поэтому элементарная теория конечных метабелевых колец Ли нечетной простой характеристики  $p$  эквивалентна элементарной теории конечных метабелевых  $p$ -групп и вместе с последней неразрешима.

Метабелево кольцо Ли является и ассоциативным. Отсюда следует, что элементарные теории класса конечных двуступенно нильпотентных колец и класса всех конечных ассоциативных колец неразрешимы.

Поступило  
27 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. Tarski, A. Mostowski, R. Robinson, Undecidable Theories, Amsterdam, 1953, p. 85. <sup>2</sup> Б. А. Трахтенброт, ДАН, 70, № 4, 569 (1950). <sup>3</sup> J. Robinson, Proc. Am. Math. Soc., 1, 703 (1951). <sup>4</sup> А. И. Мальцев, Матем. сборн., 50, № 3, 257 (1960).



С. П. НОВИКОВ

# О ВЛОЖЕНИИ ОДНОСВЯЗНЫХ МНОГООБРАЗИЙ В ЭВКЛИДОВО ПРОСТРАНСТВО

(Представлено академиком П. С. Александровым 23 I 1961)

Мы будем рассматривать гладкие замкнутые многообразия и их гладкие отображения. Как обычно, отображение  $f: M^n \rightarrow W^m$  мы будем называть регулярным, если его матрица Якоби имеет в каждой точке ранг  $n$ , и вполне регулярным, если прообраз любой точки  $f^{-1}(w)$ , где  $w \in W^m$ , содержит не более двух точек. Нашей целью является исследование возможности гладкого вложения  $M^n \subset E^{2n-1}$ . Метод обобщает метод работы Уитнея <sup>(2)</sup>, посвященной вложениям  $M^n \subset E^{2n}$ , на основе идей Л. С. Понтрягина, касающихся гомотопических групп сфер <sup>(1)</sup>.

**Теорема 1.** *Всякое односвязное нечетномерное многообразие  $M^n$  при  $n > 6$  может быть гладко вложено в евклидово пространство  $E^{2n-1}$ .*

Доказательство этой теоремы опирается на ряд лемм, посвященных изучению регулярных отображений в целом. С помощью общеизвестной техники (разработанной Уитнеем) легко доказывается:

**Лемма 1\*.** *Для всякого регулярного отображения  $f: M^n \rightarrow E^{2n-k}$  при  $k < \left[\frac{n}{2}\right]$  существует  $C^1$ -близкое регулярное отображение  $g: M^n \rightarrow E^{2n-k}$  такое, что:*

- 1) уравнение  $g(x) = g(y)$  определяет замкнутое подмногообразие  $\tilde{M}_g^k \subset M^n \times M^n \setminus \Delta(M^n)$ , где  $\Delta$  — диагональное отображение;
- 2) проекция  $p: M^n \times M^n \rightarrow M^n$ , рассматриваемая на подмногообразии  $\tilde{M}_g^k$ , является гладким гомеоморфизмом;
- 3) отображение  $g$  вполне регулярно; на особом подмногообразии  $M_g^k = p(\tilde{M}_g^k) \subset M^n$  оно является двулистным накрытием.

Из леммы следует, что особое многообразие  $M_g^k$  распадается на некоторое число  $s$  особых пар гомеоморфных между собой связных компонент  $\bigcup_{i=1}^s (M_{g,1}^{k,i} \cup M_{g,2}^{k,i})$  таких, что  $g(M_{g,1}^{k,i}) = g(M_{g,2}^{k,i})$ , и некоторое число  $t$  связных многообразий  $\bigcup_{j=1}^t M_g^{k,j}$ , на которых отображение  $g$  является нетривиальным 2-накрытием. Таким образом,

$$M_g^k = \left( \bigcup_{j=1}^t M_g^{k,j} \right) \cup \left( \bigcup_{i=1}^s (M_{g,1}^{k,i} \cup M_{g,2}^{k,i}) \right).$$

**Определение.** Многообразие  $M^n$  мы назовем  $k$ -параллелизуемым, если  $\varepsilon$ -окрестность  $U_\varepsilon^{(k)}$   $k$ -мерного остова гладкой триангуляции многообразия  $M^n$  параллелизуема при достаточно малом  $\varepsilon$ .

\* Для  $k = 1$  эта лемма содержится в работах Уитнея, см., например, <sup>(3)</sup>.

Очевидно, при  $n > 2k + 2$  наше определение не зависит от триангуляции и  $k$ -связное многообразие  $k$ -параллелизуемо. При  $k = 1$  это определение означает просто ориентируемость. Заметим также, что  $k$ -параллелизуемое многообразие  $(k - 1)$ -параллелизуемо. Далее считаем, что  $n \geq 2k + 3$ .

**Лемма 2.** Если многообразие  $M^n$   $k$ -параллелизуемо, то особое подмногообразие  $M_g^k \subset M^n$  имеет тривиальный нормальный пучок в многообразии  $M^n$  и является  $\pi$ -многообразием (т. е. нормальный пучок при вложении  $M_g^k \subset E^m$  тривиален при  $m \geq 2k + 3$ ).

Доказательство этой леммы основано на том, что многообразие  $M^n \times M^n \setminus \Delta(M^n)$  также  $k$ -параллелизуемо и что нормальный пучок многообразия размерности не выше  $k$  в  $k$ -параллелизуемом многообразии большей размерности устроен так же, как в эвклидовом пространстве той же размерности.

Пусть  $n$  четно,  $k = 1$ , многообразие  $M^n$  ориентируемо.

**Лемма 3.** Особое подмногообразие  $M_g^1 \subset M^n$  состоит лишь из особых пар окружностей.

Предположим, от противного, что многообразие  $M_g^1$  содержит окружность  $S_g^1 \subset M_g^1$ , на которой отображение  $g$  является связным 2-накрытием. Очевидно,  $g(S_g^1) = S^1 \subset E^{2n-1}$ . Выберем систему  $(W_1, \dots, W_{n-1})$  независимых векторных полей, трансверсальных к  $S_g^1 \subset M^n$  и касающихся ся многообразия  $M^n$ .

Тогда, грубо говоря, определится разложение нормального пучка  $g(S_g^1) \subset E^{2n-1}$  в сумму пучков плоскостей  $\mu_i^{(2)}$ ,  $i = 1, \dots, n-1$ , порожденных векторами  $W_i$ . Каждый пучок плоскостей  $\mu_i^{(2)}$  трансверсален к окружности  $g(S_g^1)$  и имеет матрицу обхода  $A_i = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ , т. е. каждый пучок  $\mu_i^{(2)}$  неориентируем. Сумма Уитнея нечетного числа таких пучков также неориентируема и, следовательно, нетривиальна. Так как  $n-1$  нечетно, а нормальный пучок к окружности в эвклидовом пространстве должен быть тривиален, приходим к противоречию. Лемма доказана.

Для общего случая при  $k = 1$  имеем:

**Лемма 4.** Число  $t(g)$  связных особых накрытий всегда четно. Отображение  $g$  регулярно гомотопно отображению  $g_1$ , не имеющему особых нетривиальных 2-накрытий.

Доказательство этой леммы носит несколько иной характер и основывается на изучении проекции  $M^n \xrightarrow{\tilde{g}} E^{2n} \xrightarrow{\pi} E^{2n-1}$ , где  $g = \pi \circ \tilde{g}$ , и отображение  $\tilde{g}$  вполне регулярно (к такому виду всегда легко привести малым  $C^1$ -шевелением отображения в пространстве  $E^{2n}$ , проектируя малое шевеление в  $E^{2n-1}$ , что, очевидно, сохраняет свойства леммы 1).

Более полно поведение проекции описывается следующими тривиальными леммами:

**Лемма 4а.** Если отображение  $\tilde{g}: M^n \rightarrow E^{2n}$  и  $\pi\tilde{g}: M^n \rightarrow E^{2n-1}$  регулярны, то отображение  $\tilde{g}$  регулярно гомотопно вложению и имеет четное число пар особых точек.

**Лемма 4б.** Связное особое накрытие отображения  $g$  может родиться при проекции лишь из нечетного числа пар особых точек отображения  $\tilde{g}$ .

Особая пара может родиться при проекции лишь из четного числа пар особых точек отображения  $\tilde{g}$ .

Лемма 4с. Существует регулярная гомотопия  $\tilde{g}_t$  отображения  $\tilde{g} = \tilde{g}_0$  такая, что:

1) отображения  $\tilde{g}_t$  и  $\pi \tilde{g}_t$  регулярны при  $t \leq 1$  и вполне регулярны при  $t = 1$ ; отображение  $\pi \tilde{g}_1$  удовлетворяет лемме 1;

2) при проектировании  $\pi$  из одной пары особых точек рождаются накрытия и из ничего — особые пары окружностей отображения  $\pi \tilde{g}_1$ .

Далее мы будем рассматривать лишь такие отображения  $g: M^n \rightarrow E^{2n-1}$ , которые не имеют связных особых накрытий. Считаем также, что  $\pi_1(M^n) = 0$ . Следуя Понтрягину (1), мы определим инвариант особой пары и инвариант отображения  $g$ .

Определение инварианта особой пары. Пусть  $S_1^1$  и  $S_2^1 \subset M^n$ ,  $g(S_1^1) = g(S_2^1)$ . Рассмотрим пару кругов  $\sigma_1^2, \sigma_2^2 \subset M^n$  таких, что  $\sigma_1^2 \cap \sigma_2^2 = \emptyset$  и  $\partial \sigma_1^2 = S_1^1$ ,  $\partial \sigma_2^2 = S_2^1$ . Зададим систему векторных полей  $W_j^{(i)}$ ,  $i = 1, 2$ ;  $j = 1, \dots, n-2$ , касающихся  $M^n$  и ортогональных к  $\sigma_i^2$ . Положим  $W_{n-1}^{(i)} = \partial \sigma_i^2 / \partial t$ , где  $t$  — радиусы пленок (т. е. трансверсальны к  $S_i^1$  и к  $W_j^{(i)}$ ,  $j \leq n-2$ ). Определены, очевидно, векторы  $\tilde{g}(W_j^{(i)}) = V_{j+(i-1)j}$ , трансверсальные к  $g(S_i^1)$  и независимые. Они определяют элемент  $\alpha \in \pi_1(GL(2n-2)) = Z_2$ .

Лемма 5. Если образующий элемент группы  $H^n(M^n, Z_2)$  имеет вид  $Sq^2(x)$ ,  $x \in H^{n-2}(M^n, Z_2)$ , то круги  $\sigma_i^2$  и поля  $W_j^{(i)}$  могут быть выбраны так, что  $\alpha = 0$ .

В случае, если  $H^n(M^n, Z_2) / \text{Im } Sq^2 = Z_2$ , инвариант  $\alpha$  особой пары не зависит от выбора кругов  $\sigma_i^2$ . В этом случае сумму инвариантов  $\sum_k \alpha_k$  по всем особым парам  $S_k = (S_{g,1}^{1,k} \cup S_{g,2}^{1,k})$  мы будем считать инвариантом отображения  $g: M^n \rightarrow E^{2n-1}$ , если оно не имеет связных особых накрытий.

Лемма 6. Для односвязного нечетномерного многообразия  $M^n$ ,  $n = 4l + 3$ , инвариант  $\sum_k \alpha_k = 0$  для любого регулярного отображения  $g: M^n \rightarrow E^{2n-1}$ , обладающего всеми свойствами леммы 1\*.

Эта лемма представляет собой важный шаг, и ее непосредственно геометрическое доказательство весьма сложно. Но из последних работ Хирша (4), посвященных регулярным отображениям, оно извлекается проще.

Пусть  $S_1$  и  $S_2$  — две особые пары отображения  $g: M^n \rightarrow E^{2n-1}$  такие, что  $\alpha(S_1) = \alpha(S_2)$ .

Лемма 7. Существует регулярная гомотопия  $g_t$  отображения  $g = g_0$  такая, что отображение  $g_1$  удовлетворяет лемме 1 и имеет на два меньше особых пар, чем отображение  $g = g_0$ .

Доказательство обобщает известное доказательство Уитнея (2) для пар особых точек. Вклеим в многообразие  $M^n$  кольца  $B_1 = S_1^1 \times I$  и  $B_2 = S_2^1 \times I$  так, чтобы  $S_i^1 \times \epsilon$  образовывали пару  $S_1$  и  $S_2^1 \times (1 - \epsilon)$  образовывали пару  $S_2$ . Нужно, чтобы  $B_1 \cap B_2 = \emptyset$ . На кольцах задаем векторные поля  $W_j^{(i)}$ ,  $i = 1, 2$ ;  $j = 1, \dots, n-2$ , продолженные с кругов  $\sigma_i^2$ , определяющих инварианты  $\alpha(S_i)$ . Можно добиться легко того, чтобы реперы  $(\tau_i, \tilde{g}(W_j^{(1)}), \tilde{g}(W_j^{(2)}))$ , где  $\tau_i$  — векторные поля, касательные к  $g(S_i)$ , определяли противоположные ориентации при  $i = 1, 2$ . Далее вклеиваем «клетку Уитнея»  $\psi: \sigma^2 \times S^1 \rightarrow E^{2n-1}$  такую, чтобы  $\psi(\sigma^2 \times S^1) \cap g(M^n) = g(B_1) \cup g(B_2)$ . Нужно также, чтобы на краях

\* Если  $n = 4l + 1$ , можно утверждать существование отображений  $g: M^n \rightarrow E^{2n-1}$  с нулевым инвариантом, так как существует иммерсия  $M^n \rightarrow E^{2n-2}$  (4).



отображение  $\psi$  обладало определенными свойствами согласованности. После этого, в силу совпадения инвариантов пар  $S_1$  и  $S_2$ , можно в малой окрестности  $U(\psi(\sigma^2 \times S^1))$  задать подходящую систему координат, одна из которых — точка окружности, две другие — стандартный 2-репер на  $\sigma^2$ , а остальные удовлетворяют нашим краевым условиям и независимы с этими. Задав координаты, произведем в окрестности  $U(\psi(\sigma^2 \times S^1))$  деформацию Уитнея при постоянной координате окружности.

Итерируя эту конструкцию и используя лемму 6, приходим к отображению  $g_S: M^n \rightarrow E^{2n-1}$ , которое имеет особые пары лишь с нулевым инвариантом.

После этого с отображением  $g_S$  можно поступить двумя способами: либо, следуя <sup>(2)</sup>, вклеить дополнительно пары с нулевыми инвариантами и применить лемму 7, либо произвести непосредственное разведение пары с нулевым инвариантом \*. И в том и в другом случае мы приходим к вложению. Таким образом, теорема вытекает из предыдущих лемм.

Отмечу, что из лемм вытекает следующая условная

**Теорема 2.** Пусть  $n = 2l$ ,  $n \geq 6$  и  $\pi_1(M^n) = 0$ . Вложение  $M^n \subset E^{2n-1}$  существует тогда и только тогда, когда существует иммерсия  $M^n \rightarrow E^{2n-2}$  (см. <sup>(4)</sup>) \*\*.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
20 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. С. Понтрягин, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова Академии наук СССР, 45 (1955). <sup>2</sup> Н. Whitney, Ann. of Math., 37, № 2 (1944). <sup>3</sup> Н. Whitney, Ann. of Math., 37, № 3 (1944). <sup>4</sup> М. Hirsch, Trans. Am. Math. Soc., 93, № 2 (1959).

\* Способ разведения одной особой пары с нулевым инвариантом предложил мне Д. Б. Фукс, любезно ознакомившись с настоящей работой.

\*\* Более тонкое исследование показывает, что при  $n = 4l + 2$  инвариант  $\alpha$ , определенный выше, является гомотопическим инвариантом многообразия; он не зависит от иммерсии  $g: M^n \rightarrow E^{2n-1}$  при  $n \not\equiv 1 \pmod{4}$ .

В. В. ПЕТРОВ

# ОБ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ТЕОРЕМАХ ДЛЯ БОЛЬШИХ УКЛОНЕНИЙ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 24 I 1961)

В работе <sup>(1)</sup> был получен ряд новых локальных предельных теорем для больших уклонений. В настоящей работе приведены соответствующие интегральные предельные теоремы. На протяжении данной заметки будем пользоваться обозначениями работы <sup>(1)</sup>, именно, обозначениями пункта 1 этой работы для случая одинаковых распределений и обозначениями пункта 2 для случая неодинаковых распределений.

1. Пусть  $X_1, X_2$  — последовательность независимых одинаково распределенных случайных величин с конечной дисперсией  $\sigma^2 > 0$  и математическим ожиданием  $EX_1$ , равным нулю. Полагаем

$$F_n(x) = P\left\{\frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{\sigma\sqrt{n}} < x\right\}, \quad \Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-t^2/2} dt. \quad (1)$$

Теорема 1. Если

$$E \exp |X_1|^{\frac{4\alpha}{2\alpha+1}} < \infty \quad (2)$$

при некотором  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1/2$ ), то при  $0 \leq x \leq n^\alpha / \rho(n)$ , где  $\rho(n)$  — произвольная функция такая, что  $\lim_{n \rightarrow \infty} \rho(n) = +\infty$ , имеем при  $n \rightarrow \infty$

$$1 - F_n(x) = [1 - \Phi(x)] \exp \left\{ \frac{x^3}{\sqrt{n}} \lambda^{[s]} \left( \frac{x}{\sqrt{n}} \right) \right\} [1 + o(1)], \quad (3)$$

$$F_n(-x) = \Phi(-x) \exp \left\{ -\frac{x^3}{\sqrt{n}} \lambda^{[s]} \left( -\frac{x}{\sqrt{n}} \right) \right\} [1 + o(1)] \quad (3a)$$

равномерно относительно  $x$ . Здесь  $s$  — целое неотрицательное число, определяемое неравенствами

$$\frac{s}{2(s+3)} < \alpha \leq \frac{s+1}{2(s+3)}, \quad (4)$$

а  $\lambda^{[s]}(t)$  — отрезок ряда Крамера, состоящий из первых его  $s$  членов.

Условие (2) является необходимым для того, чтобы соотношения (3) и (3a) имели место при некотором целом  $s \geq 0$ ,  $0 \leq x \leq n^\alpha / \rho(n)$  и  $n \rightarrow \infty$  (хотя бы и неравномерно относительно  $x$ ), где  $\alpha$  — некоторая постоянная, а  $\rho(n)$  — некоторая функция такие, что  $0 < \alpha < 1/2$ ,  $\lim_{n \rightarrow \infty} \rho(n) = +\infty$ .

Справедливо также следующее весьма общее утверждение:

Теорема 2. Пусть при  $0 \leq x \leq n^\alpha / \rho(n)$  и всех достаточно больших значениях  $n$  выполнены неравенства

$$1 - F_n(x) \leq c_0 e^{-c_1 x^2}, \quad F_n(-x) \leq c_0 e^{-c_1 x^2},$$

где  $\rho(n)$  — некоторая функция, удовлетворяющая условию  $\lim_{n \rightarrow \infty} \rho(n) = +\infty$ ;  $c_0, c_1$  — некоторые положительные постоянные, причем  $\alpha < 1/2$ . Тогда выполнено условие (2) для данного  $\alpha$ .

Из сформулированных утверждений можно получить теоремы, касающиеся условий нормальной сходимости (2). Через  $\rho(n)$  обозначим функцию, возрастающую (сколь угодно медленно) до бесконечности, через  $\gamma_m$  — кумулянт (семиинвариант) порядка  $m$  случайной величины  $X_1$ .

Следствие 1. Пусть  $0 < \alpha \leq 1/6$ . Условие (2) достаточно для того, чтобы при  $0 \leq x \leq n^\alpha / \rho(n)$  и  $n \rightarrow \infty$  имели место соотношения

$$\frac{1 - F_n(x)}{1 - \Phi(x)} \rightarrow 1, \quad \frac{F_n(-x)}{\Phi(-x)} \rightarrow 1 \quad (5)$$

равномерно относительно  $x$ , и необходимо для того, чтобы соотношения (5) имели место при  $0 \leq x \leq n^\alpha \rho(n)$  и  $n \rightarrow \infty$ .

Следствие 2. Пусть  $\alpha$  удовлетворяет условию (4) при некотором целом  $s > 0$ . Условие (2) и

$$\gamma_m = 0, \quad (m = 3, 4, \dots, s + 2) \quad (6)$$

достаточны для того, чтобы соотношения (5) имели место при  $0 \leq x \leq n^\alpha / \rho(n)$  и  $n \rightarrow \infty$  равномерно относительно  $x$ , и необходимы для того, чтобы (5) выполнялось при  $0 \leq x \leq n^\alpha \rho(n)$  и  $n \rightarrow \infty$ .

2. Рассмотрим последовательность независимых, вообще говоря, неодинаково распределенных случайных величин  $X_1, X_2, \dots$  с математическими ожиданиями, равными нулю. Через  $F_n(x)$  обозначаем функцию распределения нормированной суммы случайных величин  $X_1, X_2, \dots, X_n$ .

Теорема 3. Пусть  $0 < \alpha \leq 1/6$ ;  $\rho(n)$  — произвольная функция, удовлетворяющая условию  $\lim_{n \rightarrow \infty} \rho(n) = +\infty$ . Если

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n EX_j^2 > 0, \quad E \exp |X_j|^{\frac{4\alpha}{2\alpha+1}} \leq C \quad (j = 1, 2, \dots),$$

где  $C$  — некоторая постоянная, то при  $0 \leq x \leq n^\alpha / \rho(n)$  и  $n \rightarrow \infty$  имеют место соотношения (5) равномерно относительно  $x$ .

Теорема 4. Если для рассматриваемой последовательности случайных величин выполнено условие

$$\overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n EX_j^2 < \infty$$

и если функция распределения  $F_n(x)$  удовлетворяет условиям теоремы 2, то

$$E \exp |X_j|^{\frac{4\alpha}{2\alpha+1}} < \infty$$

для всех  $j$  ( $j = 1, 2, \dots$ ).

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
8 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Петров, ДАН, 134, № 3, 525 (1960). <sup>2</sup> Ю. В. Линник, ДАН, 133, № 6, 1291 (1960).



В. А. СОЛОННИКОВ

ОБ АПРИОРНЫХ ОЦЕНКАХ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 I 1961)

п<sup>о</sup> 1. Пусть  $\Omega$  — прямоугольный параллелепипед в пространстве  $E_n: a_i < x_i < b_i$  (случай бесконечных  $a_i$  и  $b_i$  не исключается). В (1) было введено понятие пространств  $\mathfrak{L}_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)$  и  $\mathfrak{W}_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)$  и исследованы их свойства. Сейчас мы введем пространства  $L_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)$  и  $W_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)$ . Пусть  $D_i^k = \partial^k / \partial x_i^k$ ,  $\lambda_i = l_i - [l_i]$  и

$$\|f\|_{L_{px_i}^{l_i}(\Omega)}^p =$$

$$\begin{cases} \int_{\Omega} dx \int_0^{b_i - x_i} |D_i^{[l_i]} f(x_1 \dots x_i + h \dots x_n) - D_i^{[l_i]} f(x)|^p \frac{dh}{h^{1+p\lambda_i}} & \text{при } \lambda_i > 0, \\ \int_{\Omega} |D_i^{l_i} f(x)|^p dx & \text{при } \lambda_i = 0. \end{cases}$$

Пространства  $L_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)$  и  $W_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)$  определим как замыкание множества гладких функций, равных нулю при больших  $|x|$ , в нормах

$$\|f\|_{L_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)} = \sum_{i=1}^n \|f\|_{L_{px_i}^{l_i}(\Omega)}, \quad \|f\|_{W_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)} = \|f\|_{L_p(\Omega)} + \|f\|_{L_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)}.$$

При нецелых  $l_i$  эти пространства совпадают с  $\mathfrak{L}_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)$  и  $\mathfrak{W}_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)$ .

Теорема 1. Пусть  $f \in W_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)$ ,  $0 < s < n$  и существуют такие целые числа  $v_i$ , что  $\mu = 1 - \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{l_i} - \frac{1}{p} \sum_{i=s+1}^n \frac{1}{l_i} > 0$ . Тогда

$$D_1^{v_1} \dots D_n^{v_n} f \in \mathfrak{W}_p^{l_1 v_1 \dots l_s v_s}(\Omega_s), \quad \|D_1^{v_1} \dots D_n^{v_n} f\|_{\mathfrak{W}_p^{l_1 v_1 \dots l_s v_s}(\Omega_s)} \leq C_1 \|f\|_{W_p^{l_1 \dots l_n}(\Omega)},$$

где  $\Omega_s$  — сечение  $\Omega$  гиперплоскостью  $x_{s+1} = \text{const}$ ,  $x_n = \text{const}$ .

Эта теорема является обобщением известных результатов Ароншайна, Бабица, Слободянского, Гальярдо о граничных свойствах функций из  $W_p^l$  при целых  $l$ . Она допускает обращение.

Теорема 2. Пусть  $\varphi(x)$  — бесконечно дифференцируемая функция одной переменной, заданная на положительной полуоси и обращающаяся в нуль вместе со всеми своими производными при  $x = 0$ , а также при достаточно больших  $x$ , и пусть  $\varphi^*(x)$  — ее продолжение на всю ось, причем  $\varphi^*(x) = 0$  при  $x < 0$ . Тогда при всех  $l \geq 0$ , кроме  $l = k + 1/p$ , где  $k \geq 0$  — целое число, имеет место неравенство

$$\|\varphi^*\|_{\mathfrak{L}_p^l(E_1)} \leq C_2 \|\varphi\|_{\mathfrak{L}_p^l(0, \infty)}.$$

При  $l = k + 1/p$  это неравенство неверно.

№ 2. Рассмотрим в полупространстве  $x_n \geq 0$  краевые задачи:

$$\begin{aligned} \Delta u &= f(x), \quad u|_{x_n=0} = \varphi(x_1 \dots x_{n-1}), \\ \Delta v &= f(x), \quad \frac{\partial v}{\partial x_n} \Big|_{x_n=0} = \psi(x_1 \dots x_{n-1}); \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} u_t - \Delta u &= f(x, t), \quad u|_{t=0} = u_0(x), \quad u|_{x_n=0} = \varphi(x_1 \dots x_{n-1}, t), \\ v_t - \Delta v &= f(x, t), \quad v|_{t=0} = v_0(x), \quad \frac{\partial v}{\partial x_n} \Big|_{x_n=0} = \psi(x_1 \dots x_{n-1}, t), \end{aligned} \quad (2)$$

а в полупространстве  $x_3 \geq 0$  трехмерного пространства  $E_3$  — задачу

$$\Delta \mathbf{u} = \text{grad } p + \mathbf{f}, \quad \text{div } \mathbf{u} = p(x), \quad \mathbf{u}|_{x_3=0} = \mathbf{a}(x_1, x_2). \quad (3)$$

Введем следующие обозначения:  $D_n$  — полупространство  $x_n \geq 0$  пространства  $E_n$ ;  $\tilde{D}_n$  — полупространство  $t \geq 0$  пространства  $E_n$  переменных  $x_1, \dots, x_{n-1}, t$ ;  $A_{n+1}$  — область  $x_n \geq 0, t \geq 0$  пространства  $E_{n+1}$ . Таким образом, функция  $f(x)$  задана в  $D_n$ ,  $\varphi(x_1 \dots x_{n-1})$  и  $\psi(x_1 \dots x_{n-1})$  — в  $E_{n-1}$ ,  $f(x, t)$  — в  $A_{n+1}$ ,  $u_0$  и  $v_0$  — в  $D_n$ ,  $\varphi(x_1 \dots x_{n-1}, t)$  и  $\psi(x_1 \dots x_{n-1}, t)$  — в  $\tilde{D}_n$  и т. д. Хорошо известно, что, продолжая надлежащим образом функции  $f(x)$ ,  $f(x, t)$ ,  $u_0(x)$ ,  $v_0(x)$  и др. на все пространство  $E_n$  или  $E_{n+1}$ , можно записать решения задач (1) и (2) в явном виде через электростатические или тепловые потенциалы.

Что касается задачи (3), то она представляет собой обобщение первой краевой задачи для стационарной линейной системы Навье — Стокса и легко сводится к последней с помощью введения нового неизвестного вектора  $\mathbf{v} = \mathbf{u} - \text{grad } q(x)$ , где  $q(x)$  — решение задачи

$$\Delta q(x) = p, \quad \frac{\partial q}{\partial x_3} \Big|_{x_3=0} = a_3(x_1, x_2).$$

Поскольку  $\mathbf{v}$  можно выразить через гидростатические потенциалы Одквиста <sup>(2)</sup>, вектор  $\mathbf{u}$  выражается в виде суммы гидростатических и электростатических потенциалов.

Все эти потенциалы можно оценить в нормах  $\mathcal{Q}_p^I$  и  $L_p^I$  (тепловые — в нормах  $\mathcal{Q}_{px,t}^{2I,I}$  и  $L_{px,t}^{2I,I}$ )\* через соответствующие нормы их плотностей. С помощью этих оценок (которых мы не выписываем), а также теорем 1 и 2 и некоторых результатов работы <sup>(1)</sup> доказываются предложения:

**Теорема 3.** Для решений задач (1) справедливы неравенства:

$$\begin{aligned} \|u\|_{\mathcal{Q}_p^{I+2}(D_n)} &\leq C_3 (\|f\|_{\mathcal{Q}_p^I(D_n)} + \|\varphi\|_{\mathcal{Q}_p^{I+2-1/p}(E_{n-1})}), \\ \|u\|_{L_p^{I+2}(D_n)} &\leq C_4 (\|f\|_{L_p^I(D_n)} + \|\varphi\|_{\mathcal{Q}_p^{I+2-1/p}(E_{n-1})}), \\ \|v\|_{\mathcal{Q}_p^{I+2}(D_n)} &\leq C_5 (\|f\|_{\mathcal{Q}_p^I(D_n)} + \|\psi\|_{\mathcal{Q}_p^{I+1-1/p}(E_{n-1})}), \\ \|v\|_{L_p^{I+2}(D_n)} &\leq C_6 (\|f\|_{L_p^I(D_n)} + \|\psi\|_{\mathcal{Q}_p^{I+1-1/p}(E_{n-1})}). \end{aligned}$$

**Теорема 4.** Для решения задачи (3) справедливы неравенства:

$$\sum_{i=1}^3 \|u_i\|_{\mathcal{Q}_p^{I+2}(D_3)} + \|p\|_{\mathcal{Q}_p^{I+1}(D_3)} \leq$$

\* Под  $\mathcal{Q}_{px,t}^{2I,I}$  следует понимать пространство  $\mathcal{Q}_p^{2I \dots 2I,I}$ , считая  $t$  последней координатой, а под  $\mathcal{Q}_p^I = \mathcal{Q}_p^{I \dots I}$ .

$$\leq C_7 \left( \sum_{i=1}^3 \|f_i\|_{\mathfrak{L}_p^l(D_3)} + \|p\|_{\mathfrak{L}_p^{l+1}(D_3)} + \sum_{i=1}^3 \|a_i\|_{\mathfrak{L}_p^{l+2-1/p}(E_2)} \right),$$

$$\sum_{i=1}^3 \|u_i\|_{L_p^{l+2}(D_3)} + \|p\|_{L_p^{l+1}(D_3)} \leq$$

$$\leq C_8 \left( \sum_{i=1}^3 \|f_i\|_{L_p^l(D_3)} + \|p\|_{L_p^{l+1}(D_3)} + \sum_{i=1}^3 \|a_i\|_{\mathfrak{L}_p^{l+2-1/p}(E_2)} \right).$$

Теорема 5. Для решений задач (2) справедливы неравенства

$$\|u\|_{\mathfrak{L}_{px,t}^{2l+2,l+1}(A_{n+1})} \leq C_9 (\|f\|_{\mathfrak{L}_{px,t}^{2l,l}(A_{n+1})} + \|u_0\|_{\mathfrak{L}_p^{2l+2-2/p}(D_n)} +$$

$$+ \|\Phi\|_{L_{px,t}^{2l+2-1/p,l+1-1/2p}(\tilde{D}_n)}),$$

$$\|u\|_{L_{px,t}^{2l+2,l+1}(A_{n+1})} \leq C_{10} (\|f\|_{\mathfrak{L}_{px,t}^{2l,l}(A_{n+1})} + \|u_0\|_{\mathfrak{L}_p^{2l+2-2/p}(D_n)} +$$

$$+ \|\Phi\|_{\mathfrak{L}_{px,t}^{2l+2-1/p,l+1-1/2p}(\tilde{D}_n)}),$$

если только  $l+1-1/2p \neq m+1/p$ , где  $m \geq 0$  — целое число, и

$$\|v\|_{\mathfrak{L}_{px,t}^{2l+2,l+1}(A_{n+1})} \leq C_{11} (\|f\|_{\mathfrak{L}_{px,t}^{2l,l}(A_{n+1})} + \|v_0\|_{\mathfrak{L}_p^{2l+2-2/p}(D_n)} +$$

$$+ \|\Psi\|_{\mathfrak{L}_{px,t}^{2l+1-1/p,l+1/2-1/2p}(\tilde{D}_n)}),$$

$$\|v\|_{L_{px,t}^{2l+2,l+1}(A_{n+1})} \leq C_{12} (\|f\|_{L_{px,t}^{2l,l}(A_{n+1})} + \|v_0\|_{\mathfrak{L}_p^{2l+2-2/p}(D_n)} +$$

$$+ \|\Psi\|_{\mathfrak{L}_{px,t}^{2l+1-1/p,l+1/2-1/2p}(\tilde{D}_n)}),$$

если только  $l+1/2-1/2p \neq m+1/p$ . При  $l+1-1/2p = m+1/p$  или  $l+1/2-1/2p = m+1/p$  соответствующие неравенства не имеют места.

Указанные исключительные случаи исчезают, если вместо (2) рассматривать задачи без начальных данных при  $-\infty < t < \infty$ .

п° 3. Пусть  $\Omega$  — ограниченная область с достаточно гладкой границей. Введем следующие обозначения:

$$N_l(f, \Omega) = \left( \int_{\Omega} dx \int_{\Omega} \frac{|f(x) - f(y)|^p}{|x - y|^{n+pl}} dy \right)^{1/p} \quad \text{при } 0 < l < 1;$$

$$N_1(f, \Omega) = \left( \int_{\Omega} dx \int_{A(x)} \frac{\left| f(x) - 2f\left(\frac{x+y}{2}\right) + f(y) \right|^p}{|x - y|^{n+p}} dy \right)^{1/p},$$

где  $A(x)$  — множество таких  $y \in \Omega$ , что  $\frac{x+y}{2} \in \Omega$ , и

$$N_l(f, \Omega) = \sum_{\Sigma \nu_i = \bar{l}} N_{\lambda}(D_1^{\nu_1} \dots D_n^{\nu_n} f(x), \Omega) \quad \text{при } l = \bar{l} + \lambda,$$

где  $\bar{l} \geq 0$  — целое число и  $0 < \lambda \leq 1$ .

Теперь можно определить пространства  $\widetilde{\mathfrak{W}}_p^l(\Omega)$  и  $\widetilde{W}_p^l(\Omega)$  как замыкания множества гладких функций в нормах

$$\|f\|_{\widetilde{\mathfrak{W}}_p^l(\Omega)} = \|f\|_{L_p(\Omega)} + N_l(f, \Omega),$$

$$\|f\|_{\widetilde{W}_p^l(\Omega)} = \begin{cases} \|f\|_{\widetilde{\mathfrak{W}}_p^l(\Omega)} & \text{при нецелых } l, \\ \|f\|_{L_p(\Omega)} + \sum_{\Sigma \nu_i = \bar{l}} \|D_1^{\nu_1} \dots D_n^{\nu_n} f\|_{L_p(\Omega)} & \text{при целых } l. \end{cases}$$

Теорема 6. Если  $\Omega$  — прямоугольный параллелепипед, то нормы  $\|f\|_{\widetilde{\mathfrak{W}}_p^l(\Omega)}$  и  $\|f\|_{\widetilde{W}_p^l(\Omega)}$  эквивалентны нормам  $\|f\|_{\mathfrak{W}_p^{l, \dots, l}(\Omega)}$  и  $\|f\|_{W_p^{l, \dots, l}(\Omega)}$ , введен-

А.М.С. ВВ.С.С.



Теорема 7. Всякая функция из  $\mathfrak{B}_p^l(\Omega)$  или  $\tilde{W}_p^l(\Omega)$  может быть продолжена на все пространство  $E_n$  с сохранением эквивалентности норм.

Для пространств  $W_p^l(\Omega)$  эта теорема доказана (см. (3, 4)), так что новым здесь является по существу случай, когда  $f \in \mathfrak{B}_p^l(\Omega)$  с целым  $l$ .

Обычным способом (с помощью [параметризации]) определяются пространства  $\mathfrak{B}_p^l$  и  $\tilde{W}_p^l$ , если функции заданы на каком-либо гладком многообразии, например границе области  $S$ . Предыдущие теоремы обобщаются на пространства функций  $\mathfrak{B}_{p(x_1)\dots(x_m)}^{l_1\dots l_m}(Q)$  и  $\tilde{W}_{p(x_1)\dots(x_m)}^{l_1\dots l_m}(Q)$ , элементы которых заданы в цилиндре  $Q = \Omega_1 \times \dots \times \Omega_m$ , где  $\Omega_i$  — гладкие многообразия и  $x_i \in \Omega_i$ . Например, если  $\Omega_i$  — области, то  $\mathfrak{B}_{p(x_1)\dots(x_m)}^{l_1\dots l_m}(Q)$  есть замыкание множества гладких функций в норме

$$\|f\|_{\mathfrak{B}_{p(x_1)\dots(x_m)}^{l_1\dots l_m}(Q)}^p = \sum_{i=1}^m \int_{\Omega_i} dx_1 \dots \int_{\Omega_{i-1}} dx_{i-1} \int_{\Omega_{i+1}} dx_{i+1} \dots \int_{\Omega_m} \|f\|_{\mathfrak{B}_p^{l_i}(\Omega_i)}^p dx_m.$$

№ 4. Рассмотрим в ограниченной  $n$ -мерной области  $\Omega$  следующие краевые задачи:

$$\mathcal{L}(x)u = f, \quad u|_S = \varphi, \quad (4)$$

$$\mathcal{L}(x)v = f, \quad \frac{\partial v}{\partial N}|_S = \psi;$$

$$u_t - \mathcal{L}(x, t)u = f, \quad u|_{t=0} = u_0, \quad u|_S = \varphi, \quad 0 \leq t \leq T, \quad (5)$$

$$v_t - \mathcal{L}(x, t)v = f, \quad v|_{t=0} = v_0, \quad \frac{\partial v}{\partial N}|_S = \psi,$$

где  $\mathcal{L}(x)$  и  $\mathcal{L}(x, t)$  — эллиптические операторы второго порядка с коэффициентами, зависящими соответственно от  $x$  и  $(x, t)$ . Рассмотрим также при  $n = 3$  задачу

$$\Delta u = \text{grad } p + f, \quad \text{div } u = p, \quad u|_S = a(x), \quad (6)$$

предполагая, что выполняется необходимое условие  $\int_{\Omega} p \, dx = \int_S a_n \, dS$ .

Следуя рассуждениям Шаудера (5), можно с помощью теорем 3—5 получить оценки для решений задач (4) — (6). Их отличие от неравенств теорем 3—5 заключается в том, что вместо норм  $\mathcal{L}_p^l$  и  $L_p^l$  всюду фигурируют нормы  $\mathfrak{B}_p^l$  и  $\tilde{W}_p^l$ . Кроме того, в правую часть оценок решений задач (4) войдут нормы этих решений в пространстве  $L_p(\Omega)$ .

Необходимо отметить, что некоторые из приведенных выше результатов известны. Оценки для эллиптических уравнений в нормах  $\tilde{W}_p^l$  при целых  $l$  и в  $\tilde{W}_2^l$  при любых  $l$  получены рядом авторов (6—9). В работах (10, 5) получены также оценки в  $\tilde{W}_{2x, t}^{2l}$  решений параболических уравнений. Аналогичная теорема для задач с нулевыми начальными и краевыми условиями была анонсирована Л. Н. Слободецким и для случая  $p \neq 2$  (8), однако, как сообщил автор, его доказательство неточно.

Что касается задачи (6), то оценка ее решений при  $p = 0$  в пространстве  $\tilde{W}_p^2(\Omega)$  была опубликована автором настоящей статьи в (11).

Поступило  
19 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. П. Ильин, В. А. Солонников, ДАН, 136, № 3 (1961). <sup>2</sup> К. Ф. Г. Odquist, Math. Zs., 32, Н. 3 (1930). <sup>3</sup> В. М. Бабич, УМН, 8, в. 2 (1953). <sup>4</sup> Л. Н. Слободецкий, Уч. зап. Ленинградск. пед. инст., 197, 54 (1958). <sup>5</sup> J. Schauder, Math. Zs., 37, 623 (1933). <sup>6</sup> О. А. Ладыженская, ДАН, 79, № 5 (1951). <sup>7</sup> А. И. Кошелев, УМН, 13, в. 4 (1958). <sup>8</sup> Л. Н. Слободецкий, ДАН, 120, № 3 (1958). <sup>9</sup> Л. Н. Слободецкий, ДАН, 123, № 4 (1958). <sup>10</sup> О. А. Ладыженская, ДАН, 97, № 3 (1954). <sup>11</sup> В. А. Солонников, ДАН, 130, № 5 (1960).

С. В. УСПЕНСКИЙ

О ГРАНИЧНЫХ СВОЙСТВАХ ФУНКЦИЙ ИЗ «ВЕСОВЫХ»  
КЛАССОВ  $W_{\alpha, p}^1$

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 25 I 1961)

В данной работе определяются необходимые и достаточные условия, которым удовлетворяет функция на границе области, если каждая ее первая производная суммируема в области с некоторым вырождающимся на границе весом, вообще говоря, различным для каждой производной.

Определения. Пусть  $R^{n-1}$  —  $(n-1)$ -мерное пространство точек  $(x_1, \dots, x_{n-1})$ , а  $R_0^n$  — полупространство  $(x_n \geq 0, x(x_1, \dots, x_{n-1}) \in R^{n-1})$ . Будем говорить, что функция  $f$  принадлежит классу  $W_{\alpha, p}^1$  ( $1 < p < \infty$ ,  $\vec{\alpha} = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ ,  $-1 < \alpha_i < p-1$ ,  $i = 1, \dots, n$ ), если функция  $f$  имеет все первые обобщенные производные Соболева <sup>(1)</sup> и

$$\|f\|_{W_{\alpha, p}^1}^p = \int_{R_0^n} |f|^p dR_0^n + \int_{R_0^n} \sum_{i=1}^n x_n^{\alpha_i} \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|^p dR_0^n < \infty. \quad (1)$$

Следуя Л. Н. Слободецкому <sup>(2)</sup>, введем также классы  $W_{x, p}^r$  ( $1 < p < \infty$ ,  $x = (x_1, \dots, x_{n-1})$ ,  $r = (r_1, \dots, r_{n-1})$ ,  $0 < r_i < 1$ ). Будем считать, что  $f \in W_{x, p}^r$ , если  $f \in L_p(R^{n-1})$  и

$$\|f\|_{W_{x, p}^r}^p = \int_{R^{n-1}} |f|^p dR^{n-1} + \sum_{i=1}^{n-1} \int_0^{\infty} \int_{R^{n-1}} \frac{|\Delta_{i, h} f|^p}{h^{1+pr_i}} dR^{n-1} dh < \infty, \quad (2)$$

где

$$\Delta_{i, h} f = f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_{n-1}) - f(x_1, \dots, x_i + h, \dots, x_{n-1}).$$

Будем также говорить, что функция  $f$  принимает на  $R^{n-1}$  значения  $\varphi$  ( $F|_{R^{n-1}} = \varphi$ ), если после возможного видоизменения  $F$  на множестве  $n$ -мерной меры 0

$$\lim_{x_n \rightarrow 0} \int_{R^{n-1}} |F - \varphi|^p dR^{n-1} = 0. \quad (3)$$

Следующие две теоремы обобщают соответствующие результаты А. А. Вашарина <sup>(3)</sup> и П. И. Лизоркина <sup>(4)</sup>.

Теорема 1 (прямая). Пусть  $f \in W_{\alpha, p}^1$ . Тогда

$$f|_{R^{n-1}} = \varphi \in W_{x, p}^{\vec{\beta}}, \quad \beta_i = \frac{p-1-\alpha_n}{p-\alpha_n+\alpha_i} \quad (i = 1, \dots, n-1), \quad (4)$$

$$\|\varphi\|_{W_{x, p}^{\vec{\beta}}} \leq c \|f\|_{W_{\alpha, p}^1},$$

где константа  $c$  не зависит от  $f$ .

Теорема 2 (обратная). Пусть  $\varphi \in W_{x, p}^{\beta}$ ;  $\alpha_n$  — произвольное из интервала  $(-1, p-1)$ ,  $\alpha_i = \alpha_n - p + \frac{p - \alpha_n - 1}{\beta_i}$  ( $i = 1, \dots, n-1$ ).

Тогда существует такая бесконечно дифференцируемая функция  $f$  определенная на  $R_0^n$ , что

$$f|_{R^{n-1}} = \varphi, \quad \|f\|_{W_{\alpha, p}^1} \leq c \|\varphi\|_{W_{x, p}^{\beta}}, \quad (5)$$

где константа  $c$  не зависит от  $\varphi$ .

Приведем краткие доказательства теорем.

Доказательство теоремы 1. Существование предельных значений  $\varphi$  и принадлежность их к  $L_p(R^{n-1})$  следует из соответствующих результатов Л. Д. Кудрявцева (5).

Докажем (4). Пусть  $\gamma_i = \frac{p}{p - \alpha_n + \alpha_i}$ ,  $\beta_i = \frac{p - 1 - \alpha_n}{p - \alpha_n + \alpha_i}$ . Имеем

$$\begin{aligned} \|\varphi\|_{W_{x, p}^{\beta}}^p &= \sum_{i=1}^{n-1} \int_0^\infty \int_{R^{n-1}} \frac{|\Delta_{i, h} \varphi|^p}{h^{1+p\beta_i}} dR^{n-1} dh \leq \\ &\leq c \sum_{i=1}^{n-1} \int_0^\infty \int_{R^{n-1}} \frac{|f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_{n-1}, h^{\gamma_i}) - f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_{n-1}, 0)|^p}{h^{1+p\beta_i}} dR^{n-1} dh + \\ &+ c \sum_{i=1}^{n-1} \int_0^\infty \int_{R^{n-1}} \frac{|f(x_1, \dots, x_i + h, \dots, x_{n-1}, h^{\gamma_i}) - f(x_1, \dots, x_i, \dots, x_{n-1}, h^{\gamma_i})|^p}{h^{1+p\beta_i}} dR^{n-1} dh + \\ &+ c \sum_{i=1}^{n-1} \int_0^\infty \int_{R^{n-1}} \frac{|f(x_1, \dots, x_i + h, \dots, x_{n-1}, h^{\gamma_i}) - f(x_1, \dots, x_i + h, \dots, x_{n-1}, 0)|^p}{h^{1+p\beta_i}} dR^{n-1} dh \leq \\ &\leq c \sum_{i=1}^{n-1} \int_0^\infty \int_{R^{n-1}} \left[ \left| \int_0^{h^{\gamma_i}} \frac{\partial f(x, u)}{\partial x_n} du \right|^p + h^p \left| \frac{\partial f(x, h^{\gamma_i})}{\partial x_i} \right|^p \right] h^{-1-p\beta_i} dR^{n-1} dh = \\ &\quad \text{(подстановка } v = h^{\gamma_i}) \\ &= c_1 \sum_{i=1}^{n-1} \int_0^\infty \int_{R^{n-1}} \left[ \left| \int_0^v \frac{\partial f(x, u)}{\partial x_n} du \right|^p + v^{p/\gamma_i} \left| \frac{\partial f(x, v)}{\partial x_i} \right|^p \right] v^{-(1+p\beta_i/\gamma_i)} dR^{n-1} dv \leq \\ &\quad \text{(неравенство Харди (6))} \\ &\leq c_2 \sum_{i=1}^n \int_0^\infty \int_{R^{n-1}} \left( x_n^{p-1-p\beta_i/\gamma_i} \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right|^p + x_n^{(p-p\beta_i/\gamma_i)-1} \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|^p \right) dR^{n-1} dx_n = \\ &= c_2 \sum_{i=1}^n \int_0^\infty \int_{R^{n-1}} \left( x_n^{\alpha_n} \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right|^p + x_n^{\alpha_i} \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|^p \right) dR^{n-1} dx_n. \end{aligned}$$

Доказательство теоремы 2. Пусть  $\alpha_n$  — произвольное фиксированное из интервала  $(-1, p-1)$ . Положим  $\gamma_i = \frac{p - \alpha_n - 1}{p\beta_i} > 0$ . Составим функцию

$$f = k \int_{R^{n-1}} \varphi(t) \prod_{i=1}^{n-1} \frac{x_i^{\gamma_i}}{(t_i - x_i)^2 + x_n^{2\gamma_i}} dR^{n-1},$$



где

$$k = \left[ \int_{R^{n-1}} \prod_{i=1}^{n-1} \frac{1}{1+u_i^2} dR^{n-1} \right]^{-1}.$$

Покажем, что функция  $f$  удовлетворяет условиям теоремы.

Легко видеть, что  $f|_{R^{n-1}} = \varphi$ . Имеем также, обозначив через  $\Pi'$  произведение  $\Pi$  без одного члена,

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x_n} &= k \int_{R^{n-1}} \varphi(t) \sum_{j=1}^{n-1} \prod_{i=1}^{n-1} \frac{x_n^{\gamma_i}}{(t_i - x_i)^2 + x_n^{2\gamma_i}} \frac{\partial}{\partial x_n} \left[ \frac{x_n^{\gamma_j}}{(t_j - x_j)^2 + x_n^{2\gamma_j}} \right] dR^{n-1} = \\ &= k \int_{R^{n-1}} \varphi(t) \sum_{j=1}^{n-1} \prod_{i=1}^{n-1} \frac{x_n^{\gamma_i} \gamma_j}{(t_i - x_i)^2 + x_n^{2\gamma_i}} \times \\ &\quad \times \frac{\partial^2}{\partial u^2} \left[ \ln \left[ \frac{1}{(t_j - x_j)^2 + u^2} \right]^{1/2} \right]_{u=x_n^{\gamma_j}} x_n^{\gamma_j-1} dR^{n-1} = \\ &= -k \int_{R^{n-1}} \sum_{j=1}^{n-1} \gamma_j [\varphi(t_1, \dots, t_j, \dots, t_{n-1}) - \varphi(t_1, \dots, x_j, \dots, t_{n-1})] \times \\ &\quad \times \prod_{i=1}^{n-1} \frac{x_n^{\gamma_i}}{(t_i - x_i)^2 + x_n^{2\gamma_i}} \frac{\partial^2}{\partial t_j^2} \left[ \ln \left[ \frac{1}{(t_j - x_j)^2 + x_n^{2\gamma_j}} \right]^{1/2} \right] x_n^{\gamma_j-1} dR^{n-1}; \\ \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right| &\leq c \sum_{j=1}^{n-1} \int_{R^{n-1}} |\Delta_{j, t_j} \varphi| \prod_{i=1}^{n-1} \frac{x_n^{\gamma_i}}{(t_i - x_i)^2 + x_n^{2\gamma_i}} \frac{x_n^{\gamma_j-1}}{t_j^2 + x_n^{2\gamma_j}} dR^{n-1}; \\ &\quad \int_{R_0^n} x_n^{\alpha_n} \left| \frac{\partial f}{\partial x_n} \right|^p dR_0^n \leq \\ &\leq c \int_{R_0^n} x_n^{\alpha_n} \sum_{j=1}^{n-1} \left[ \int_{R^{n-1}} |\Delta_{j, t_j} \varphi| \prod_{i=1}^{n-1} \frac{x_n^{\gamma_i}}{(t_i - x_i)^2 + x_n^{2\gamma_i}} \frac{x_n^{\gamma_j-1}}{t_j^2 + x_n^{2\gamma_j}} dR^{n-1} \right]^p dR_0^n \leq \\ &\leq c \sum_{j=1}^{n-1} \int_{R_0^n} x_n^{\alpha_n} \int_{R^{n-1}} |\Delta_{j, t_j} \varphi|^p \prod_{i=1}^{n-1} \frac{x_n^{p\gamma_i}}{(t_i - x_i)^2 + x_n^{2\gamma_i}} \frac{x_n^{p(\gamma_j-1)}}{[t_j^2 + x_n^{2\gamma_j}]^{\epsilon p/2}} dR^{n-1} \times \\ &\quad \times \left[ \int_{R^{n-1}} \prod_{i=1}^{n-1} \frac{1}{(t_i - x_i)^2 + x_n^{2\gamma_i}} \frac{1}{[t_j^2 + x_n^{2\gamma_j}]^{(2-\epsilon)q/2}} dR^{n-1} \right]^{p/q} dR_0^n \leq \\ &\quad \left( \frac{1}{p} + \beta_j < \epsilon < 1 + \frac{1}{p} \right) \\ &\leq c_1 \sum_{j=1}^{n-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{R^{n-1}} |\Delta_{j, t_j} \varphi|^p \int_0^{\infty} \frac{x_n^{\alpha_n - \gamma_j - p + p\gamma_j \epsilon}}{(t_j^2 + x_n^{2\gamma_j})^{\epsilon p/2}} dx_n dR^{n-1} dt_j \leq \\ &\quad \left( \text{подстановка } \frac{x_n^{\gamma_j}}{t_j} = v \right) \\ &\leq c_2 \sum_{j=1}^{n-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{R^{n-1}} \frac{|\Delta_{j, t_j} \varphi|^p}{|t_j|^{1+p\beta_j}} \int_0^{\infty} \frac{v^0}{[1+v^2]^{\epsilon p/2}} dv dR^{n-1} dt_j \leq \end{aligned}$$

$$\left( p\varepsilon > 1 + p\beta_j, \theta = \frac{\alpha_n}{\gamma_j} - 1 - \frac{p}{\gamma_j} + p\varepsilon + \frac{1}{\gamma_j} - 1 > -1 \right) \\ \leq c_2 \sum_{j=1}^{n-1} \int_0^\infty \int_{R^{n-1}} \frac{|\Delta_{j,h\varphi}|^p}{h^{1+p\beta_j}} dR^{n-1} dh.$$

Оценки для производных  $\partial f / \partial x_i$  ( $i = 1, \dots, n-1$ ) получаются аналогично. Теоремы 1 и 2 переносятся также на ограниченные области с достаточно гладкими границами.

Институт математики с вычислительным центром  
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило  
19 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>2</sup> Л. Н. Слободецкий, ДАН, 120, № 3 (1958). <sup>3</sup> А. А. Васьмарин, ДАН, 117, № 5 (1957). <sup>4</sup> П. И. Лизоркин, ДАН, 126, № 4 (1959). <sup>5</sup> Л. Д. Кудрявцев, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 55 (1960). <sup>6</sup> Г. Г. Харди, Д. Е. Литтлвуд, Г. П. Полиа, Неравенства, М., 1948.

В. П. ХАВИН и С. Я. ХАВИНСОН

# НЕКОТОРЫЕ ОЦЕНКИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ЕМКОСТИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 27 I 1961)

Пусть  $F$  — ограниченное замкнутое множество точек комплексной плоскости  $R$ ;  $B_1$  — множество всех функций  $f$ , регулярных в  $R \setminus F$  и таких, что  $f(\infty) = 0$ ,  $\sup_{z \in R/F} |f(z)| \leq 1$ .

Аналитической емкостью  $F$  называется число

$$\Omega(F) = \sup_{f \in B_1} \lim_{z \rightarrow \infty} z f(z) \quad (1)$$

(по поводу этого понятия см. (1-7)). В этой заметке будут установлены некоторые оценки для  $\Omega(F)$ .

Пусть  $G_\infty$  — та из связных компонент  $R \setminus F$ , которая содержит  $\infty$ ;  $G_1 \subset G_2 \subset \dots \subset G_n \subset \dots$  — последовательность областей, исчерпывающая  $G_\infty$ , причем граница  $\partial G_n$  области  $G_n$  состоит из конечного числа попарно непересекающихся спрямляемых замкнутых кривых Жордана; пусть  $|\partial G_n|$  обозначает длину  $\partial G_n$ . Положим  $l(F) = \inf \lim_{n \rightarrow \infty} |\partial G_n|$  (infimum

вычисляется по всем последовательностям  $\{G_n\}_{n=1}^\infty$  указанного вида).

Фиксируем какую-нибудь окрестность  $g$  множества  $F$ . Пусть  $\varphi$  — функция, заданная на  $F$ . Взяв  $\varepsilon > 0$ , рассмотрим совокупность  $\mathfrak{R}(\varepsilon, \varphi)$  всех

дробей  $r$  вида  $r(z) = \sum_{k=1}^n \frac{\lambda_k}{z - a_k} (a_1, a_2, \dots, a_n \in g \setminus F)$  таких, что  $\sup_{z \in F} |\varphi(z) - r(z)| < \varepsilon$  (при этом не исключается, что  $\mathfrak{R}(\varepsilon, \varphi) = \Lambda$ ). Пусть  $p_F(\varepsilon, \varphi) = \inf_{r \in \mathfrak{R}(\varepsilon, \varphi)} \left\{ \sum |\lambda_k| \right\}$  (если  $\mathfrak{R}(\varepsilon, \varphi) = \Lambda$ , то считаем  $p_F(\varepsilon, \varphi) = +\infty$ ),  $p_F(\varphi) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} p_F(\varepsilon, \varphi)$ . Легко видеть, что  $p_F(\varphi)$  не зависит от выбора окрестности  $g$ . Известно, что если  $l(F) < +\infty$ , то

$$\Omega(F) = p_F(1) \quad (2)$$

(1(z) = 1) (6, 7).

Используя (2), легко доказать следующую теорему:

Теорема 1. Пусть  $F$  — ограниченное замкнутое множество;  $l(F) < +\infty$ ;  $W$  — непрерывная функция, заданная на  $F$ . Предположим, что и  $l(W(F)) < +\infty$ . Пусть  $v$  — некоторая окрестность  $W(F)$ . Тогда

$$\Omega(F) \leq \left[ \frac{l(F)}{2\pi} \varepsilon + \sup_{a \in v \setminus W(F)} p_F(\varepsilon, (W - a)^{-1}) \right] \Omega(W(F)). \quad (3)$$

Здесь  $(W - a)^{-1}(\xi) = \frac{1}{W(\xi) - a}$ ,  $\varepsilon$  — любое положительное число.

Из неравенства (3) следует, что

$$\Omega(F) \leq \sup_{a \in v \setminus W(F)} p_F((W - a)^{-1} \Omega(W(F)))^*. \quad (4)$$

\* Будем считать, что  $+\infty \cdot 0 = +\infty$ .



Отметим, что неравенство (4) обращается в равенство, когда  $W$  — линейное отображение.

Пример. Пусть  $F$  — совокупность  $n$  прямолинейных отрезков  $[e^{2\pi k i/n}, re^{2\pi k i/n}]$  ( $k = 0, 1, \dots, n-1$ ;  $r > 1$ ).

Функция  $W(z) = z^n$  переводит  $F$  в отрезок вещественной оси  $W(F) = [1, r^n]$ . Вместе с тем легко оценить  $\rho_F((W-a)^{-1})$ , если  $a$  находится вблизи  $W(F)$ :

$$\frac{1}{W(z)-a} = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{n(|a|^{1/n} e^{2\pi k i/n})^{n-1} z - |a|^{1/n} e^{2\pi k i/n}},$$

$$\rho_F((W-a)^{-1}) \leq |a|^{(1-n)/n}.$$

Так как  $\Omega(W(F)) = \frac{r^n - 1}{4}$  <sup>(1)</sup>, то  $\Omega(F) \leq \frac{r^n - 1}{4}$ .

Оценки (3) и (4) можно применять в следующем направлении. Пусть  $\gamma$  — жорданова дуга, заданная уравнением  $w = W(t)$ ,  $t \in [0, 1]$ , и  $F$  — замкнутое подмножество отрезка  $[0, 1]$ . Известно, что  $\text{mes } F/4 \leq \Omega(F) \leq \text{mes } F/\pi$  <sup>(1)</sup>. Поэтому неравенства (3) и (4) дают возможность в некоторых случаях получить эффективные оценки для аналитической емкости множеств, лежащих на жордановых дугах. Такие оценки совсем легко получить, например, в том случае, когда дуга  $\gamma$  — гладкая, причем  $W'(t)$  удовлетворяет условию Липшица:

$$|W'(t_1) - W'(t_2)| \leq \text{const} \cdot |t_1 - t_2| \quad (t_1, t_2 \in [0, 1]).$$

Пусть  $\gamma$  — замкнутая спрямляемая кривая Жордана;  $G$  — внутренность  $\gamma$ ;  $W$  — функция, осуществляющая конформное отображение единичного круга на  $G$ . Тогда кривая  $\gamma$  может быть задана уравнением  $w = W(e^{i\varphi})$  ( $\varphi \in [0, 2\pi]$ ).

Пользуясь оценкой (3), получаем следующую теорему:

Теорема 2. Пусть  $F$  — замкнутое множество, лежащее на единичной окружности, причем при всех  $r \in [r_0, 1)$ ,  $0 < r_0 < 1$ ,  $|W'(re^{i\varphi})| \geq \delta > 0$  ( $e^{i\varphi} \in F$ ). Тогда

$$\Omega(F) \leq \left\{ \frac{1}{\delta} + \sup_{\substack{z_0 \in G \\ r_0 < r < 1}} \frac{1}{\pi} \int_F \left| \frac{1}{W(\xi) - W(z_0)} - \frac{1}{W'(z_0)(\xi - z_0)} \right| |d\xi| \right\} \Omega(W(F)). \quad (5)$$

Здесь  $v$  — пересечение любой фиксированной сколь угодно малой окрестности  $F$  с единичным кругом.

В работе <sup>(1)</sup> было установлено, что  $\Omega(P) > 0$ , если  $P$  — множество положительной длины, лежащее на аналитической кривой. Формулируемое ниже следствие, а также теоремы 3 и 4 позволяют распространить этот результат на более широкий класс множеств.

Следствие. Если выражение, стоящее в фигурных скобках в (5) конечно и длина  $W(F)$  положительна, то и аналитическая емкость  $W(F)$  положительна.

Действительно, если длина  $W(F)$  положительна, то и длина  $F$  положительна <sup>(2)</sup>, а тогда  $\Omega(F) > 0$  <sup>(1)</sup>; из оценки (5) следует теперь наше утверждение.

В частности, если

$$\sup_{\substack{|z_0| < 1 \\ 0 < r < 1}} \int_{|\xi|=r} \left| \frac{1}{W(\xi) - W(z_0)} - \frac{1}{W'(z_0)(\xi - z_0)} \right| |d\xi| < +\infty, \quad (6)$$

то емкость множества, лежащего на  $\gamma$ , положительна тогда и только тогда, когда положительна его длина.

Отметим, что выполнения неравенства  $\inf_{\substack{1 > r > r_0 \\ e^{i\varphi} \in F}} |W'(re^{i\varphi})| > 0$  всегда можно

добиться, несколько сужая  $F$  и используя теоремы Лузина, Егорова и известные свойства функций класса  $H_1$ , которому принадлежит  $W'$  <sup>(8)</sup>.

Легко показать, пользуясь одной теоремой Келлога <sup>(9)</sup>, что условие (6) выполнено, например, тогда, когда кривая  $\gamma$  — гладкая, причем угол  $\theta(s)$  наклона касательной к вещественной оси как функция длины дуги  $s$  удовлетворяет условию Липшица:

$$|\theta(s') - \theta(s'')| \leq \text{const} \cdot |s' - s''|^\alpha, \quad 0 < \alpha \leq 1.$$

Несколько более общие условия, формулируемые в терминах модулей непрерывности  $W'$  или  $\theta(s)$  и достаточные для конечности правой части в (5), можно получить, используя результаты С. Я. Альпера <sup>(11)</sup> \*.

При доказательстве следующей теоремы важную роль играет установленная в <sup>(5)</sup> связь между аналитической емкостью (1) и  $\sup_{i \in E_p^1(\{G_n\})} \lim_{z \rightarrow \infty} z f(z)$ .

**Теорема 3.** Пусть  $F$  — замкнутое множество, лежащее на единичной окружности; функция  $W$  отображает единичный круг на внутренность замкнутой спрямляемой кривой Жордана  $\gamma$ .

а) Пусть существуют такие числа  $p > 1$  и  $A > 0$ , что для любой измеримой функции  $\alpha$ , заданной на  $\gamma$ ,  $\sup_{w \in \gamma} |\alpha(w)| \leq 1$ , выполнено неравенство:

$$\sup_{0 < r < 1} \int_{W(rF)} |u_\alpha(\xi)|^p |d\xi| \leq A,$$

где  $u_\alpha(\xi) = \int_\gamma \frac{\alpha(\tau) Z'(\tau) d\tau}{\tau - \xi}$ ;  $Z(w)$  — функция, обратная к  $W(z)$ .

б) Пусть при всех  $r \in [r_0, 1)$  ( $0 < r_0 < 1$ )  $|W'(re^{i\varphi})| \geq \delta > 0$  ( $e^{i\varphi} \in F$ ). Тогда

$$\Omega(F) \leq \frac{1}{\delta} \left\{ \sqrt[p]{A} + [\text{mes } W(F)]^{1/q} \right\} (2\pi)^{-1/q} [\Omega(W(F))]^{1/p}, \quad q = \frac{p}{p-1}.$$

Таким образом, если длина  $W(F)$  положительна и выполнены условия теоремы 3, то  $\Omega(W(F)) > 0$ .

Из теоремы 3 следует, что если кривая  $\gamma$  — гладкая и  $\int_\gamma \frac{\varphi(t) dt}{t - z}$  ( $z \in G$ ) представляет функцию класса  $E_p(G)$  <sup>(6)</sup> всякий раз, когда  $\varphi \in L_p(\gamma)$  ( $p > 1$ ), то длина и емкость любого множества  $e \subset \gamma$  одновременно положительны или нет.

Применяя известную теорему Рисса <sup>(10)</sup>, стр. 149), можно указать простые условия, достаточные для того, чтобы множество  $W(F)$ , лежащее на  $\gamma$ , обладало свойством, описанным в формулировке теоремы 3.

**Теорема 4.** Пусть  $p > 1$ ,

$$\begin{aligned} \sup_{0 < r < 1} \int_{|t|=1} \left( \int_{|z|=r} \left| \frac{1}{W(z) - W(t)} - \frac{1}{W'(z)(z-t)} \right|^p |dz| \right) dt &< +\infty, \\ \sup_{\substack{r_0 < r < 1 \\ e^{i\varphi} \in F}} |W'(re^{i\varphi})| &< +\infty, \quad \inf_{\substack{r_0 < r < 1 \\ e^{i\varphi} \in F}} |W'(re^{i\varphi})| > 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Тогда условие а) теоремы 3 выполнено.

В частности, если выполнено (7), то аналитическая емкость любого замкнутого подмножества  $\gamma$  положительной длины положительна.

\* На V Всесоюзном совещании по теории функций Л. Д. Ивановым была сформулирована теорема, в которой устанавливается, что  $\Omega(F) > 0$ , если  $F$  лежит на гладкой кривой, подчиненной некоторым дополнительным условиям, и  $\text{mes } F > 0$ .

Как и в случае теоремы 2, легко указать простые условия геометрического характера, обеспечивающие выполнение (7) (см., в частности лемму 1 работы <sup>(12)</sup>).

Нам неизвестно, может ли множество  $P$ , лежащее на спрямляемой (или даже гладкой) кривой Жордана, иметь положительную длину и нулевую аналитическую емкость.

Поступило  
4 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. Ahlfors, A. Beurling, Acta Math., 83, 101 (1950). <sup>2</sup> L. Ahlfors, Duke Math. J., 14, № 1, 1 (1947). <sup>3</sup> А. Г. Витушкин, ДАН, 123, № 5, 778 (1958). <sup>4</sup> А. Г. Витушкин, ДАН, 128, № 1, 17 (1959). <sup>5</sup> С. Я. Хавинсон, ДАН, 128, № 5, 896 (1959). <sup>6</sup> С. Я. Хавинсон, ДАН, 131, № 1, 44 (1960). <sup>7</sup> В. П. Хавин, ДАН, 131, № 1, 40 (1960). <sup>8</sup> И. И. Привалов, Граничные свойства аналитических функций, 1950. <sup>9</sup> Г. М. Голузин, Геометрическая теория функций комплексного переменного, 1952. <sup>10</sup> А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, 1939. <sup>11</sup> С. Я. Альпер, Изв. АН СССР, сер. матем., 19, 423 (1955). <sup>12</sup> С. Я. Альпер, Сборн. Исследования по современным проблемам теории функций комплексного переменного, 1960, стр. 273.



Г. С. ХОВАНСКИЙ

О ПРЕДСТАВЛЕНИИ УРАВНЕНИЯ  $f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6 = 0$   
НОМОГРАММОЙ С ОРИЕНТИРОВАННЫМ ТРАНСПАРАНТОМ В ВИДЕ  
ЛИНЕЙКИ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 28 I 1961)

Для уравнения с 6 переменными

$$f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_6 = 0, \quad (1)$$

где  $f_1$  — сокращенное обозначение функции  $f_1(\alpha_1)$  и т. д., возможно построение удобной и легко приспособляемой номограммы с ориентированным транспарантом в виде линейки. Преобразуем уравнение (1):

$$f_1 + \frac{\frac{\mu'\mu''}{\mu' + \mu''} f_3 + \frac{\mu'\mu''}{\mu' + \mu''} f_6 + \mu' f_4}{\mu'} = -f_2 - \frac{\frac{\mu'\mu''}{\mu' + \mu''} f_3 + \frac{\mu'\mu''}{\mu' + \mu''} f_6 + \mu'' f_5}{\mu''}, \quad (2)$$

где  $\mu'$  и  $\mu''$  — параметры, удовлетворяющие условию  $\mu'\mu''(\mu' + \mu'') \neq 0$ .  
Полагаем

$$f_1 + \frac{\frac{\mu'\mu''}{\mu' + \mu''} f_3 + \frac{\mu'\mu''}{\mu' + \mu''} f_6 + \mu' f_4}{\mu'} = -\beta + T_4, \quad (3)$$

$$-f_2 - \frac{\frac{\mu'\mu''}{\mu' + \mu''} f_3 + \frac{\mu'\mu''}{\mu' + \mu''} f_6 + \mu'' f_5}{\mu''} = -\gamma + T_5, \quad (4)$$

где  $\beta$  и  $\gamma$  — вспомогательные переменные;  $T_4$  и  $T_5$  — произвольные функции. Тогда уравнение (2) запишется так:

$$\beta - T_4 = \gamma - T_5. \quad (5)$$

Уравнения (3), (4) и (5) приводим к номографируемому виду <sup>(1)</sup>:

$$\begin{aligned} \mu'(-\beta - f_1) - \mu'(f_4 - T_4) &= \mu''(\gamma - f_2) - \mu''(f_5 + T_5) = \\ &= \frac{\mu'\mu''}{\mu' + \mu''} f_3 + \frac{\mu'\mu''}{\mu' + \mu''} f_6, \\ \beta - T_4 &= \gamma - T_5 = \delta - T_6. \end{aligned} \quad (6)$$

где  $\delta$  — вспомогательное переменное;  $T_6$  — произвольная функция.

Уравнения элементов номограммы после введения параметров преобразования  $a_0, b_0, a'_0, b'_0, a, b, c, d, \mu, \mu'', \delta_x = 0,5(\mu' - \mu'')$  даны в табл. 1.

Если положить  $T_4 = T_5 = T_6 = 0$  и  $b'_0 = b = d = 0$ , то шкалы  $\alpha_4, \alpha_5$  и  $\alpha_6$  расположатся на одной прямой, и транспарант будет иметь вид линейки. Из уравнений (6) получим

$$\beta = \gamma = \delta = \frac{-\mu'(f_1 + f_4) + \mu''(f_2 + f_5)}{\mu' + \mu''}. \quad (7)$$

Важной особенностью номограммы с ориентированным транспарантом в виде линейки для зависимости (1) является наличие разных модулей шкал переменных  $\alpha_4, \alpha_5$  и  $\alpha_6$ , причем два модуля  $\mu'$  и  $\mu''$  произвольны,

## Неподвижная плоскость

Координаты	Поле ( $\alpha_1, \beta$ )	Поле ( $\alpha_2, \gamma$ )	Поле ( $\alpha_3, \delta$ )
$x$	$a_0 - 0,5 (\mu' + \mu'') \beta - \mu' f_1$	$a_0 + a + 0,5 (\mu' + \mu'') \gamma - \mu'' f_2$	$a_0 + c + 0,5 (\mu' - \mu'') \delta + \frac{\mu' \mu''}{\mu' + \mu''} f_3$
$y$	$b_0 + \mu_y \beta$	$b_0 + b + \mu_y \gamma$	$b_0 + d + \mu_y \delta$

## Транспарант

Координаты	Шкала $\alpha_4$	Шкала $\alpha_5$	Шкала $\alpha_6$
$x$	$a'_0 + \mu' f_4 - 0,5 (\mu' + \mu'') T_4$	$a'_0 + a + \mu'' f_5 + 0,5 (\mu' + \mu'') T_5$	$a'_0 + d - \frac{\mu' \mu''}{\mu' + \mu''} f_6 + 0,5 (\mu' - \mu'') T_6$
$y$	$b'_0 + \mu_y T_4$	$b'_0 + b + \mu_y T_5$	$b'_0 + d + \mu_y T_6$

а третий  $\frac{\mu' \mu''}{\mu' + \mu''}$  определяется по тому же закону, что и модуль средней шкалы в номограммах из выравненных точек с параллельными шкалами. При этом семейства параллельных прямых  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  образуют с семейством горизонтальных прямых вспомогательного переменного  $\beta$  равные углы независимо от значений  $\mu'$  и  $\mu''$ . Семейство параллельных прямых  $\alpha_3$  всегда составляет с прямыми  $\beta$  более тупой угол, чем прямые  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ .

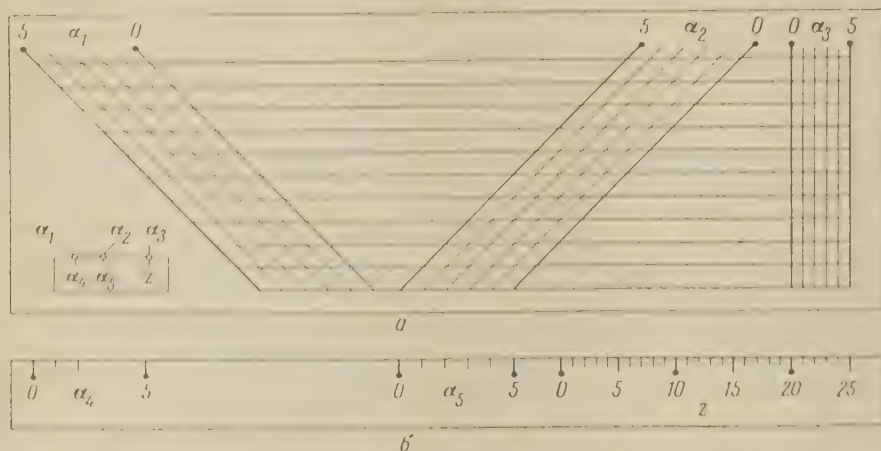


Рис. 1.  $a$  — неподвижная плоскость;  $b$  — транспарант

На рис. 1 приведена номограмма формулы  $z = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4 \alpha_5$ . Пределы изменения переменных:  $0 < \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5 < 5$ ,  $0 < z < 25$ . При построении номограммы в табл. 1 принято:  $f_1 = \alpha_1$ ,  $f_2 = \alpha_2$ ,  $f_3 = \alpha_3$ ,  $f_4 = \alpha_4$ ,  $f_5 = \alpha_5$ ,  $f_6 = -z$ ,  $T_4 = T_5 = T_6 = 0$ ,  $b'_0 = b = d = 0$ ,  $\mu' = \mu'' = \mu_y = 5$  мм,  $a_0 = b_0 = 0$ ,  $a = 80$  мм,  $c = 115$  мм. Верхняя и нижняя направляющие прямые соответствуют предельным значениям  $\beta$ , а именно,  $\beta_{\min} = -5$  и  $\beta_{\max} = 5$ , найденным по формуле (7).

Если в уравнениях (3) — (6) и табл. 1 заменить  $T_4$ ,  $T_5$  и  $T_6$  на вспомогательные переменные  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\delta$ , то на транспаранте вместо шкал

будут семейства прямых  $\alpha_4$ ,  $\alpha_5$  и  $\alpha_6$ , параллельные соответственно прямым  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  неподвижной плоскости. Номограмма будет иметь своими элементами только семейства параллельных прямых.

Отметим также, что, вводя в уравнение (1) вспомогательные переменные и произвольные функции, можно привести его к номографируемому виду еще четырьмя способами:

1.  $(f_1 - f_2 + T_{12}) - \beta = T_{34} - \gamma = (-f_5 - f_6) - 0$ ,  
 $T_{12} - \beta = (f_3 + f_4) - 0 = T_{56} - \delta$ ;
2.  $(f_1 + f_2 + T_{12}) - \beta = T_{34} - \gamma = -f_5 - f_6$ ,  
 $T_{12} - \beta = (f_3 + f_4) - 0 = \delta - T_{56}$ ;
3.  $(f_1 + f_2 + T_{12}) - \beta = \gamma - T_4 = -f_5 - f_6$ ,  
 $T_{12} - \beta - f_3 - f_4 = \delta - T_6$ ;
4.  $(\beta + f_1) + (f_2 - T_2) = \gamma - T_4 = -f_5 - f_6$ ,  
 $\beta - T_2 = f_3 + f_4 = \delta - T_6$ .

Однако ни в одном из них шкалы транспаранта не могут быть расположены на одной прямой.

Вычислительный центр  
Академии наук СССР

Поступило  
26 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. С. Хованская Е., Номограммы с ориентированным транспарантом, М., 1967.



Л. Н. ШЕВРИН

## ПОЛУГРУППЫ С НЕКОТОРЫМИ ТИПАМИ СТРУКТУР ПОДПОЛУГРУПП

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 21 I 1961)

Настоящая заметка примыкает в нашей заметке <sup>(1)</sup>, где, в частности, приведены основные определения и высказаны некоторые общие соображения о структурных свойствах полугрупп. Здесь мы рассмотрим полугруппы, структуры подполугрупп которых обладают теми или иными свойствами: линейно упорядоченные, дистрибутивные, с дополнениями. Заметим, что теоремы 1, 2 и 4 дают одновременно структурную характеристику получаемых классов полугрупп (теорема 4 — в классе коммутативных полугрупп).

Напомним, что через  $\Sigma(\Gamma)$  мы обозначаем частично упорядоченное отношение включения множество всех подполугрупп полугруппы  $\Gamma$ , а через  $\Sigma'(\Gamma)$  — расширенное множество, получающееся присоединением к  $\Sigma(\Gamma)$  пустого множества. В дополнение к замечаниям относительно  $\Sigma(\Gamma)$  и  $\Sigma'(\Gamma)$ , высказанным в <sup>(1)</sup>, отметим, что всегда нужно указывать, имеем мы дело с  $\Sigma(\Gamma)$  или с  $\Sigma'(\Gamma)$ , что особенно важно в тех случаях, когда свойства  $\Sigma(\Gamma)$  и  $\Sigma'(\Gamma)$  существенно различны. Например, если  $\Sigma(\Gamma)$  есть структура с дополнениями, то  $\Sigma'(\Gamma)$  не является структурой с дополнениями; с другой стороны, если  $\Sigma'(\Gamma)$  — структура с дополнениями, то  $\Sigma(\Gamma)$  вообще не является структурой (все это кроме тривиального случая, когда  $\Gamma$  одноэлементна). Наложение этих условий на  $\Sigma(\Gamma)$  и  $\Sigma'(\Gamma)$  приводит к различным классам полугрупп (см. теоремы 3 и 4).

Пусть  $\{x\}$  — конечная циклическая полугруппа, порожденная элементом  $x$ , и  $m$  — наименьшее натуральное число с тем свойством, что  $x^h = x^m$ ,  $h < m$ . Положим  $d = m - h$ . Пара чисел  $(h, d)$  называется типом полугруппы  $\{x\}$ , а также типом элемента  $x$  (см. <sup>(2)</sup>).

**Т е о р е м а 1.** Для того чтобы  $\Sigma(\Gamma)$  было линейно упорядоченным множеством, необходимо и достаточно, чтобы оно было или конечным упорядоченным, или упорядоченным по типу  $\omega + 1$ . Для первого случая необходимо и достаточно, чтобы  $\Gamma$  была циклической полугруппой типа  $(h, d)$ , где  $1 \leq h \leq 3$ ,  $d = p^n$ ,  $p$  — простое,  $n \geq 0$ , причем если  $h = 3$ , то  $p \neq 2$  <sup>(3)</sup>. Для второго случая необходимо и достаточно, чтобы  $\Gamma$  была группой типа  $p^\infty$ .

*Примечание при корректуре.* Аналогичный результат имеется в работе <sup>(4)</sup>, о которой автор узнал из Реферативного журнала уже после того, как настоящая статья была отправлена в печать.

Перейдем к описанию полугрупп с дистрибутивной структурой подполугрупп. Описание это дается теоремой 2, доказательство которой опирается на ряд лемм, приводимых ниже.

**Л е м м а 1.** Если  $\Sigma'(\Gamma)$  — дедекиндова (в частности, дистрибутивная) структура, то  $\Gamma$  — периодическая полугруппа, у которой каждый элемент имеет тип  $(h, d)$ , где  $h \leq 5$ .

Пусть  $\Gamma$  — произвольная периодическая полугруппа. Как известно, тогда каждая ее подполугруппа содержит идемпотент. Через  $K_e$  обозначим множество всех элементов  $\Gamma$ , некоторая степень которых равна идемпотенту  $e$ .  $\Gamma$  разбивается в теоретико-множественную сумму попарно не пересекающихся классов  $K_e$ . В общем случае каждый класс  $K_e$  не обязан быть подполугруппой в  $\Gamma$ . Однако в нашем случае имеет место:

**Лемма 2.** Если  $\Sigma'(\Gamma)$  дистрибутивна, то каждый класс  $K_e$  подполугруппы  $\Gamma$  является ее подполугруппой.

Полугруппа  $\Gamma$  называется связкой <sup>(2,4)</sup> своих подполугрупп  $\Gamma_\alpha, \Gamma_\beta, \dots$ , называемых компонентами связки, если все компоненты попарно не пересекаются, их теоретико-множественная сумма равна  $\Gamma$ , и для каждой пары  $\Gamma_\xi, \Gamma_\eta$  этих подполугрупп найдется такая подполугруппа  $\Gamma_\sigma$ , что  $\Gamma_\xi \Gamma_\eta \subseteq \Gamma_\sigma$ . Мы назовем связку сильной, если для произвольных подполугрупп  $H_\alpha$  и  $H_\beta$  из разных компонент их композит совпадает с теоретико-множественной суммой  $\{H_\alpha, H_\beta\} = H_\alpha \cup H_\beta$ .

**Лемма 3.** Для того чтобы  $\Sigma'(\Gamma)$  была дистрибутивна, необходимо и достаточно, чтобы  $\Gamma$  была сильной связкой своих подполугрупп  $\Gamma_\alpha$ , каждая из которых содержит один идемпотент, и  $\Sigma'(\Gamma_\alpha)$  дистрибутивна для всех  $\Gamma_\alpha$ .

Лемма 3 сводит изучение произвольных полугрупп с дистрибутивной структурой подполугрупп к изучению таких полугрупп, содержащих один идемпотент.

Пусть  $D$  — идеал \* произвольной полугруппы  $\Gamma$ . Через  $\Gamma - D$  мы обозначаем фактор-полугруппу  $\Gamma$  по  $D$  (в смысле Риса <sup>(5)</sup>). Мы говорим, что  $\Gamma$  является расширением полугруппы  $A$  при помощи полугруппы  $B$ , если в  $\Gamma$  есть идеал, изоморфный  $A$ , фактор-полугруппа по которому изоморфна  $B$  <sup>(6)</sup>. Всякая периодическая полугруппа  $\Gamma$  с одним идемпотентом является расширением своего ядра  $G$  (т. е. наименьшего идеала, являющегося группой) при помощи нильполугруппы <sup>(1)</sup>. Если  $\Sigma'(\Gamma)$  дистрибутивна, то, в силу теоремы Оре <sup>(7)</sup>,  $G$  — периодическая локально циклическая группа, строение которой, как известно, поддается полному описанию. Рассмотрим фактор-полугруппу  $\Gamma - G$ .

**Лемма 4.** Пусть  $\Sigma'(\Gamma)$  дистрибутивна,  $\Gamma$  содержит единственный идемпотент,  $D$  — идеал в  $\Gamma$ ,  $\varphi$  — идеальный гомоморфизм  $\Gamma$  на  $\Gamma - D$ . Тогда однозначное отображение структуры  $\Sigma'(\Gamma)$  на структуру  $\Sigma'(\Gamma - D)$ , индуцированное гомоморфизмом  $\varphi$ , является гомоморфизмом  $\Sigma'(\Gamma)$  на  $\Sigma'(\Gamma - D)$ , и поэтому  $\Sigma'(\Gamma - D)$  также дистрибутивна.

Из леммы 4 вытекает, что  $\Gamma - G$  есть нильполугруппа с дистрибутивной структурой подполугрупп. В <sup>(8)</sup> нами был описан этот класс полугрупп. Приведем соответствующий результат в виде леммы.

**Лемма 5.** Для нильполугруппы  $\Gamma$   $\Sigma(\Gamma)$  будет дистрибутивной структурой тогда и только тогда, если композит двух любых ее подполугрупп совпадает с их теоретико-множественной суммой. Из этого следует, что  $\Gamma$  нильпотентна, класса  $\leq 5$  ( $\Gamma^5 = 0$ , где  $0$  — нуль  $\Gamma$ ).

Через  $Z(\Gamma)$  обозначаем центр полугруппы  $\Gamma$ , т. е. множество всех элементов  $\Gamma$ , перестановочных с любым элементом  $\Gamma$ .

**Лемма 6.** Пусть  $D$  — идеал произвольной полугруппы  $\Gamma$ . Тогда  $Z(D)^2 \subseteq Z(\Gamma)$ .

**Следствие.** Если коммутативный идеал полугруппы совпадает со своим квадратом, то он содержится в центре полугруппы.

Следствие из леммы 6, леммы 4 и 5 используются в доказательстве следующей леммы, описывающей строение полугруппы с одним идемпотентом, обладающей дистрибутивной структурой подполугрупп.

**Лемма 7.** Если  $\Gamma$  — полугруппа с одним идемпотентом, то  $\Sigma'(\Gamma)$  дистрибутивна тогда и только тогда, если  $\Gamma$  содержит ядро  $G$ , являющееся периодической локально циклической группой, а фактор-полугруппа  $\Gamma - G$  есть нильпотентная полугруппа, в которой композит двух любых подполугрупп совпадает с их теоретико-множественной суммой.

Из лемм 3 и 7 вытекает следующая:

**Теорема 2.**  $\Sigma'(\Gamma)$  будет дистрибутивна тогда и только тогда, если полугруппа  $\Gamma$  есть сильная связка своих подполугрупп  $\Gamma_\alpha$ , каждая из которых обладает ядром  $G_\alpha$ , являющимся периодической локально циклической группой.

\* Под идеалом здесь всюду понимается двусторонний идеал.

ской группой, а фактор-полугруппа  $\Gamma_\alpha - G_\alpha$  — нильпотентная полугруппа, в которой композит любых двух подполугрупп совпадает с их теоретико-множественной суммой.

Из теоремы 2 можно получить ряд следствий, описывающих полугруппы того или иного класса с дистрибутивной структурой подполугрупп. Отметим лишь одно:

Если  $\Gamma$  — регулярная полугруппа (см. (2)) и  $\Sigma'(\Gamma)$  дистрибутивна, то  $\Gamma$  является сильной связкой периодических локально циклических групп.

**Теорема 3.** Для того чтобы  $\Sigma(\Gamma)$  была структурой с дополнениями, необходимо и достаточно, чтобы  $\Gamma$  была теоретико-множественной суммой своих подполугрупп  $G$  и  $H$ , пересекающихся по единственному идемпотенту  $e$  полугруппы  $\Gamma$ , причем  $G$  — периодическая группа (с единицей  $e$ ), для которой  $\Sigma(G)$  — структура с дополнениями, а  $H$  — полугруппа с нулевым умножением (с нулем  $e$ ,  $H^2 = e$ ), и для любых  $g \in G$ ,  $h \in H$  имело место  $gh = hg = g$ .

Исследование полугрупп  $\Gamma$ , у которых  $\Sigma'(\Gamma)$  является структурой с дополнениями, по-видимому, связано с большими трудностями. Однако при некоторых дополнительных ограничениях можно указать получающиеся классы полугрупп. Мы опишем коммутативные полугруппы такого рода.

**Теорема 4.** Пусть  $\Gamma$  — коммутативная полугруппа. Для того чтобы  $\Sigma'(\Gamma)$  была структурой с дополнениями, необходимо и достаточно, чтобы  $\Gamma$  была сильной связкой одноэлементных полугрупп.

Заметим, что достаточность здесь справедлива даже без предположения коммутативности полугруппы. Более того, если  $\Gamma$  есть сильная связка одноэлементных полугрупп, то  $\Sigma'(\Gamma)$  является даже структурой с относительными дополнениями. Обратное справедливо не всегда, хотя если  $\Sigma'(\Gamma)$  — структура с относительными дополнениями, то все элементы полугруппы  $\Gamma$  будут идемпотентами. Приведем пример.

Пусть  $\Gamma$  — полугруппа, порожденная элементами  $a$  и  $b$  с определяющими соотношениями  $a^2 = a$ ,  $b^2 = b$ ,  $aba = a$ ,  $bab = b$ . Легко видеть, что  $\Gamma$  состоит из идемпотентов  $a$ ,  $b$ ,  $ab$  и  $ba$  и не является сильной связкой своих одноэлементных подполугрупп, так как  $\{a, b\} = \Gamma \neq \{a\} \cup \{b\}$ . Но нетрудно проверить, что  $\Sigma'(\Gamma)$  — структура с относительными дополнениями.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
15 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Н. Шеврин, ДАН, 138, № 1 (1961). <sup>2</sup> Е. С. Ляпин, Полугруппы, М, 1960. <sup>3</sup> Р. В. Петропавловская, Вестн. ЛГУ, сер. матем., мех., астр., 13, в. 3, 5 (1956). <sup>4</sup> A. H. Clifford, Proc. Am. Math. Soc., 5, 499 (1954). <sup>5</sup> D. Rees, Proc. Cambridge Phil. Soc., 36, № 4, 387 (1940). <sup>6</sup> A. H. Clifford, Trans. Am. Math. Soc., 68, № 2, 165 (1950). <sup>7</sup> O. Ore, Duke Math. J., 4, 247 (1938). <sup>8</sup> Л. Н. Шеврин, УМН, 14, в. 5 (89), 216 (1959). <sup>9</sup> Т. Тамура, J. Gakugei Tokushima Univ., 5, 8 (1954) (цит. по РЖМат, реферат 5591 (1959)).



А. Н. ШИРЯЕВ

## ОБНАРУЖЕНИЕ СПОНТАННО ВОЗНИКАЮЩИХ ЭФФЕКТОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 21 I 1961)

1. При  $t \geq 1$  наблюдается случайный процесс  $\xi(t)$  с дискретным временем ( $t = 1, 2, \dots$ ). Предполагается, что до некоторого момента  $\theta > 1$  величины  $\xi(1), \dots, \xi(\theta - 1)$  независимы и одинаково распределены с функцией распределения  $F_0(x)$ . Величины же  $\xi(\theta), \xi(\theta + 1), \dots, \theta \geq 1$ , также независимы (как между собой, так и от всех предшествующих величин) и одинаково распределены, но уже с другой функцией распределения  $F_1(x)$ . Момент  $\theta$  появления «разладки» неизвестен.

Требуется найти такой метод наблюдения, чтобы на основе наблюдаемых данных после появления разладки как можно скорее был подан соответствующий «сигнал» о ее наличии. При этом естественно желать, чтобы ошибочные сигналы, подающиеся до момента  $\theta$ , были по возможности избегнуты.

Предполагается, что каждый раз после подачи сигнала о наличии разладки происходит проверка истинности этого решения. Если устанавливается, что сигнал о разладке подан правильно, то наблюдения прекращаются. В противном случае процесс наблюдения возобновляется и ведется, быть может с подачей ошибочных сигналов, вплоть до момента обнаружения разладки.

Последнее обстоятельство является отличительной особенностью данной постановки по сравнению с обычными задачами проверки статистических гипотез, в которых характер распределения не меняется в течение всего времени наблюдения и процесс наблюдения состоит из одного этапа.

Отметим, что описанный порядок наблюдения укладывается в общую схему управляемых процессов, предложенную А. Н. Колмогоровым.

В дальнейшем для параметра  $\theta$  принимается априорное распределение

$$P(\theta = t) = (1 - p)^{t-1}p, \quad (1)$$

где  $p$  — известная нам постоянная. Это допущение означает, что в предположении отсутствия разладки до момента  $t - 1$  ее условная вероятность появления в момент времени  $t$  равна  $p$ .

Предположение (1) с учетом распределений  $F_0$  и  $F_1$  порождает известным способом определенное распределение вероятностей в пространстве числовых последовательностей  $x = \{x_1, x_2, \dots\}$  <sup>(1)</sup>.

2. Каждый метод наблюдения задается совокупностью условных распределений для  $v$ -момента подачи сигнала о наличии разладки:

$$P\{v \leq t \mid \xi(s) = x(s)\} = \mathfrak{F}(t \mid x(s)),$$

где функционал  $\mathfrak{F}$  подчинен условию

$$\mathfrak{F}(t \mid x(s)) = \mathfrak{F}(t \mid x^t(s)),$$

обозначающему, что при фиксированном  $t$  значение  $P$  зависит от значений функции  $x(s)$  для  $s \leq t$  ( $x^t(s)$  обозначает функцию, равную  $x(s)$ , но определенную только при  $1 \leq s \leq t$ ).

В том случае, когда вероятность  $P$  принимает только два значения 0 и 1 метод наблюдения называют нерандомизированным.

Распределение (1) для параметра  $\theta$  вместе с условным распределением для  $\xi(t)$  при заданном  $\theta$  и условным распределением для  $v$  при фиксированном  $\xi(t)$  \* определяет однозначно совместное распределение  $\theta$ ,  $\xi(t)$  и  $v$ .

Тем самым определена вероятность

$$\omega = P(v < \theta) \quad (2)$$

появления ошибочного сигнала и условное математическое ожидание  $\tau$  называния

$$\tau = M(v - \theta | v \geq \theta) \quad (3)$$

в случае, когда сигнал подается правильно.

Распределение (1) обладает тем свойством, что условное распределение момента появления разладки при условии ее отсутствия до некоторого случайного момента дается той же самой формулой (1). Это замечание пока зывает, что после проведения проверки и выяснения факта отсутствия разладки мы находимся в той же ситуации, как и перед началом наблюдения с той лишь разницей, что произведен один ошибочный сигнал. Возобновляем наблюдение по тому же самому рецепту, по которому был проведен первый этап наблюдения, и независимо от результатов наблюдений, полученных на первом этапе. Аналогично поступаем и на последующих этапах, если таковые необходимы.

Пусть, далее,

$$N = M\kappa$$

математическое ожидание  $\kappa$  — числа ложных сигналов, подаваемых до случайного момента  $\theta$ , и

$$\tau_{\kappa} = M(v_1 + \dots + v_{\kappa+1} - \theta),$$

где  $v_i$  — длительность  $i$ -го этапа наблюдения.

Нетрудно видеть, что при допущении (1)

$$\tau_{\kappa} = \tau,$$

в связи с чем индекс  $\kappa$  будем опускать.

Нашей задачей является нахождение оптимального метода наблюдения, для которого при заданном  $N$  среднее  $\tau = \tau(N)$  достигает своего минимального значения.

При нахождении оптимальных методов сразу исключаем тот случай, когда распределение  $F_0$  сингулярно относительно  $F_1$ , так как тогда возможно безошибочное обнаружение.

Следующая далее лемма показывает, что сформулированная задача эквивалентна задаче нахождения метода, для которого при фиксированном  $\omega$  соответствующее  $\tau = \tau(\omega)$  принимает минимальное значение.

**Л е м м а.** Если параметр  $\theta$  имеет распределение (1), то

$$N = \frac{\omega}{1 - \omega}. \quad (4)$$

3. Пусть  $\pi(t) = \mathcal{P}\{0 \leq t | \xi^t(s)\}$  — апостериорное распределение для параметра  $\theta$ .

**Т е о р е м а 1.** Если при каждом  $t$  распределение случайной величины  $\pi(t)$  непрерывно, то оптимальный метод является нерандомизированным и состоит в наблюдении процесса  $\pi(t)$  до первого момента  $v$ , для которого  $\pi(v) \geq \pi_1$ , где  $\pi_1$  подсчитывается из условия фиксации  $\omega$ .

\* Это распределение предполагается, естественно, независимым от неизвестного параметра  $\theta$ .

**З а м е ч а н и е.** Мы потребовали непрерывность распределения случайных величин  $\pi(t)$  для возможности достижения заданной вероятности  $\omega$ . Если от условия непрерывности отказаться, то оптимальный метод наблюдения, вообще говоря, будет рандомизированным.

Утверждение теоремы 1 является следствием сформулированной ниже теоремы о виде байесовского решения в задаче минимизации некоторого риска. При этом мы следуем методу построения байесовских решений, изложенному (в другой обстановке) в работе Вальда и Вольфовица <sup>(2)</sup>.

Будем предполагать, что «разладка» с некоторой вероятностью имеет место уже до начала наблюдения:

$$\begin{aligned} P(\theta = 0) &= \pi, \\ P(\theta = t | \theta > 0) &= (1 - p)^{t-1} p, \quad t \geq 1, \end{aligned}$$

в связи с чем допускается и возможность принятия решения в момент  $v = 0$ , т. е. без наблюдений.

Пусть неотрицательная функция  $W(t, s)$  такова, что

$$W(t, s) = \begin{cases} W(t-1, s-1), & t < s, \\ a_1(t-s) + a_2, & t \geq s, \end{cases}$$

где  $a_i$  — положительные константы и  $W(0, s) < \infty$  при  $s < \infty$ .

**Теорема 2.** Если распределения  $F_0$  и  $F_1$  неатомистические, то байесовское решение в задаче минимизации риска

$$\mathfrak{R} = MW(v, \theta) \quad (5)$$

является нерандомизированным и состоит в наблюдении процесса  $\pi(t)$  ( $\pi(0) = \pi$ ) до первого момента  $v$ , для которого  $\pi(v) \geq \pi_1$ , где  $\pi_1$  — некоторая постоянная \*.

**З а м е ч а н и е 1.** В том случае, когда распределения  $F_0$  и  $F_1$  содержат атомистические компоненты, можно, как известно, вместо наблюдения исходных величин  $\xi(t)$  с распределениями  $F_0$  или  $F_1$  производить наблюдение над некоторыми функциями от них  $\tilde{\xi}(t)$  с неатомистическими распределениями  $\tilde{F}_0$  и  $\tilde{F}_1$  соответственно, причем так, что построенный для них согласно (5) риск  $\tilde{\mathfrak{R}} = \mathfrak{R}$ . С этой точки зрения можно считать во всех случаях с самого начала распределения  $F_0$  и  $F_1$  неатомистическими и, следовательно, байесовское решение нерандомизированным.

**З а м е ч а н и е 2.** Теорема 2 сохраняет силу, если вместо (5) рассмотреть несколько более общий риск

$$\mathfrak{R} = MW(v, \theta) + c_1 M(v - \theta | v \geq \theta) + c_2 M(\theta - v | v \leq \theta),$$

где  $c_i \geq 0$ .

Исследованию случая непрерывного наблюдения будет посвящена следующая заметка <sup>(3)</sup>.

Автор выражает признательность А. Н. Колмогорову за постановку задачи и советы, полученные в ходе ее решения.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
18 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Колмогоров, Основные понятия теории вероятностей, М., 1936. <sup>2</sup> A. Wald, J. Wolfowitz, Ann of Math. Stat., 21, 82 (1950). <sup>3</sup> А. Н. Ширяев, ДАН, 138, № 5 (1961).

\* В том случае, когда заранее оговорено, что время наблюдения ограничено, утверждение теоремы также остается в силе с тем лишь изменением, что на каждом шагу порог сравнения ( $\pi_1$ ) зависит, вообще говоря, от номера шага.



Р. Н. ЩЕРБАКОВ

# О НЕГОЛОНОМНЫХ КОНГРУЭНЦИЯХ $W$

(Представлено академиком П. С. Александровым 23 I 1961)

Известно <sup>(1, 2)</sup>, что одно не вполне интегрируемое уравнение Пфаффа относительно трех главных параметров линейчатого комплекса выделяет в нем совокупность линейчатых поверхностей, называемую неголономной конгруэнцией комплекса. На эти неголономные конгруэнции могут быть распространены многие понятия и результаты теории обычных (голономных) конгруэнций трехмерного пространства. Одним из замечательнейших классов среди последних являются конгруэнции  $W$  <sup>(3)</sup>. В этой заметке рассматривается неголономный аналог конгруэнций  $W$  в рамках эквиаффинной теории комплексов <sup>(2)</sup>, хотя часть результатов имеет, как легко видеть, проективно-инвариантный характер. Термины из теории комплексов соответствуют принятым в <sup>(2, 8, 9)</sup>, термины неголономной геометрии — принятым в <sup>(1, 7)</sup>.

§ 1. Отнесем линейчатый комплекс к сети, состоящей из произвольной неголономной конгруэнции  $\omega^1 = 0$  и сопряженного <sup>(2, 4)</sup> с ней семейства линейчатых поверхностей. Этой сети соответствует полуканонический репер  $R'$  <sup>(2)</sup>, в котором вектор  $e_3$  направлен по лучу комплекса, вектор  $e_1$  параллелен аффинной нормали основного цилиндроида (т. е. того цилиндроида, направляющая плоскость которого параллельна касательной плоскости  $\pi$  цилиндра комплекса) в аффинном центре <sup>(2, 5)</sup> луча, точки  $A$  и  $A' = A - e_3$  являются фокусами, а плоскости  $\{e_2e_3\}$  и  $\{e_1 - e_2, e_3\}$  — фокальными плоскостями <sup>(1)</sup> неголономной конгруэнции. Деривационные формулы этого репера имеют вид:

$$dA = \omega_0^i e_i, \quad de_i = \omega_i^k e_k \quad (i, k = 1, 2, 3), \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} \omega_0^2 &= \omega_3^1 + \omega_3^2, & \omega_1^2 &= A\omega^1 + B\omega_3^1 + C\omega_3^2, \\ 2\omega_1^1 + \omega_1^2 &= -(B\omega^1 + E\omega_3^1 + F\omega_3^2), \\ \omega_3^3 - \omega_2^1 - \omega^3 &= C\omega^1 + F\omega_3^1 + G\omega_3^2, \\ \omega_\alpha^3 &= \xi_\alpha\omega^1 + \eta_\alpha\omega_3^1 + \zeta_\alpha\omega_3^2 \quad (\alpha = 0, 1, 2, 3), \\ B^2 &= AE, \quad \xi_1 = AF - BC. \end{aligned}$$

Коэффициенты этих формул являются инвариантами неголономной конгруэнции и имеют простое геометрическое значение. Например:  $B$  есть средняя аффинная кривизна той линейчатой поверхности неголономной конгруэнции, асимптотическая плоскость которой параллельна плоскости  $\pi$ ;  $2C$  есть аффинный угловой коэффициент касательной к криволинейной асимптотической в точке  $A'$  линейчатой поверхности, описываемой прямой  $r = A' + \lambda e_1$  при движении по торсу неголономной конгруэнции, имеющему фокус в  $A'$ ;  $1/2 E$  есть аффинный угловой коэффициент линии пересечения конуса кривизны неголономной конгруэнции (этот конус определяется также, как конус кривизны Гаака <sup>(6)</sup> для голономной конгруэнции) с плоскостью  $\pi$ . Геометрическое значение остальных инвариантов  $A, F, G$  той же диф-

ференциальной окрестности получается из формул

$$\begin{aligned} \mathbf{C} &= \mathbf{A} + \{(B - A) : 2A\} \mathbf{e}_3, \\ At^2(1+t)^2 - 2Bt(1+t)^2 + 2Ct(1+t) + E(1+t)^2 - 2F(1+t) - G &= 0, \end{aligned} \tag{2}$$

где  $\mathbf{C}$  — аффинный центр, а  $\mathbf{I} = \mathbf{A} + t\mathbf{e}_3$  — инфлекционные центры <sup>(8)</sup> луча комплекса.

§ 2. Неголономной конгруэнцией  $W$  назовем такую неголономную конгруэнцию, на неголономных фокальных поверхностях которой соответствуют асимптотические линии. Заметим, что под это определение не подходят голономные конгруэнции комплекса, а также неголономные конгруэнции с вырожденными или параболическими <sup>(7)</sup> неголономными фокальными поверхностями. Уравнения асимптотических линий на неголономных поверхностях  $\{\mathbf{A}\}$  и  $\{\mathbf{A}'\}$  имеют, соответственно, вид:

$$\begin{aligned} \omega^1 &= (\eta_3 - F)(\omega_3^1)^2 + (\zeta_3 + \eta_3 - \eta_0 - F - G)\omega_3^1\omega_3^2 + \\ &\quad + (\zeta_3 - \zeta_0 - G)(\omega_3^2)^2 = 0, \\ \omega^1 &= (\eta_3 + F - E)(\omega_3^1)^2 + (\zeta_3 + \eta_3 - \eta_0 - F + G)\omega_3^1\omega_3^2 + (\zeta_3 - \zeta_0)(\omega_3^2)^2 = 0. \end{aligned} \tag{3}$$

Учитывая, что условием голономности конгруэнции  $\omega^1 = 0$  является равенство  $F - G + \eta_0 - \eta_3 + \zeta_3 - 2\zeta_0 = 0$ , получаем, что неголономная конгруэнция  $\omega^1 = 0$  является неголономной конгруэнцией  $W$  тогда и только тогда, когда

$$E = 2F, \quad G = 0. \tag{4}$$

Пользуясь формулами (1) — (4) и учитывая результаты работ <sup>(8, 9)</sup>, получаем следующие теоремы.

**Теорема 1.** *Оба фокуса неголономной конгруэнции являются инфлекционными центрами луча комплекса тогда и только тогда, когда она является неголономной конгруэнцией  $W$ .*

**Теорема 2.** *В комплексе с четырьмя различными инфлекционными центрами имеются шесть неголономных конгруэнций  $W$ ; в комплексе с одним двойным инфлекционным центром имеется только одна неголономная конгруэнция  $W$ , причем ее инварианты связаны соотношением  $8C = A + 4B$ ; остальные комплексы не содержат неголономных конгруэнций  $W$ .*

**Теорема 3.** *Неголономная конгруэнция  $W$  имеет соприкасающийся линейный комплекс, определяемый так же, как для голономной конгруэнции  $W$ ; этот линейный комплекс является одним из трех главных линейных комплексов (главный линейный комплекс <sup>(2)</sup> содержит всю первую дифференциальную окрестность луча комплекса и вторую окрестность одной из главных линейчатых поверхностей комплекса); его аффинная ось параллельна линии пересечения конуса кривизны с плоскостью  $\pi$ .*

**Теорема 4.** *Неголономная конгруэнция  $W$  характеризуется тем, что каждая из параболических неголономных конгруэнций комплекса, единственный фокус которой совпадает с одним из фокусов неголономной конгруэнции  $W$ , имеет параболическую фокальную неголономную поверхность (эти две параболические неголономные конгруэнции имеют, соответственно, уравнения  $\omega^1 = \omega_3^1$  и  $\omega^1 + \omega_3^1 + \omega_3^2 = 0$ ).*

§ 3. Отнесем теперь комплекс к каноническому реперу  $R$  <sup>(2)</sup>, состоящему из аффинного центра  $\mathbf{B}$  луча и векторов  $\mathbf{E}_i$  канонического точечного репера основного цилиндрида в этом центре. Для этого репера имеем деривационные формулы:

$$d\mathbf{B} = \Omega^i \mathbf{E}_i, \quad d\mathbf{E}_i = \Omega_i^k \mathbf{E}_k \quad (i, k = 1, 2, 3), \tag{5}$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_1 &= \mathbf{e}_1, \quad \mathbf{E}_3 = \mathbf{e}_3, \quad 2\Omega_1^1 = -v\Omega_3^2, \\ \Omega_1^2 &= \Omega^1 + z\Omega_3^2, \quad \Omega_2^1 + \Omega^3 = -(z\Omega^1 + v\Omega_3^1 + \omega\Omega_3^2) \end{aligned}$$

и  $z, v, w$  — инварианты второй дифференциальной окрестности комплекса. Неголономная конгруэнция  $\Omega^1 = \xi\Omega_3^1 + \eta\Omega_3^2$  является неголономной конгруэнцией  $W$  тогда и только тогда, когда функции  $\xi$  и  $\eta$  связаны соотношениями

$$\xi^3 + 2\xi^2\eta + 2z\xi + 2v = \xi^2\eta + \eta^2 + 2z\eta + w = 0, \quad (6)$$

причем центр луча неголономной конгруэнции есть точка  $C = B - \frac{1}{2}\xi E_3$ .

Отсюда имеем:

$$\xi^6 + 4z\xi^4 + 4(z^2 - w)\xi^2 - 4v^2 = 0. \quad (7)$$

Пользуясь формулами (5)–(7) и формулами перехода от репера  $R$  к реперу  $R'$ , получаем следующие теоремы:

**Теорема 5.** Центры неголономных конгруэнций  $W$  расположены на луче комплекса попарно симметрично относительно аффинного центра луча, причем каждая такая пара неголономных конгруэнций  $W$  имеет общий соприкасающийся линейный комплекс с аффинной осью, имеющий угловой коэффициент  $\frac{1}{2}\xi^2$ .

**Теорема 6.** В аффинно-симметричном комплексе  $v = 0, w \neq z^2$  (<sup>2</sup>) две неголономные конгруэнции  $W$  имеют общий центр, совпадающий с аффинным центром луча комплекса; их общий соприкасающийся линейный комплекс имеет аффинной осью вектор  $E_1 = e_1$ .

**Теорема 7.** В комплексе  $w = 0$  три неголономные конгруэнции имеют один из фокусов в аффинном центре луча; инварианты каждой из трех других неголономных конгруэнций  $W$  этого комплекса связаны соотношением  $8AC = A^2 - B^2 + 4AB$ .

Томский государственный университет  
им. В. В. Куйбышева

Поступило  
20 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Кованцов, УМН, 10, № 1, 113 (1955). <sup>2</sup> Р. Н. Щербаков, Докл. научн. конф. по теор. и прикл. вопросам матем. и мех., Томск, 1960, стр. 82. <sup>3</sup> С. П. Феников, Теория конгруэнций, М.—Л., 1950. <sup>4</sup> С. Е. Карапетян, ДАН, 133, № 5, 1007 (1960). <sup>5</sup> К. И. Гринцевичус, ДАН, 92, № 4, 695 (1953). <sup>6</sup> Р. Н. Щербаков, Матем. сборн., 37 (79), 3, 527 (1955). <sup>7</sup> T. Mihailescu, Geometrie diferențială proiectivă, București, 1958. <sup>8</sup> Н. И. Кованцов, Матем. сборн., 38 (80), 1, 107 (1956). <sup>9</sup> Н. И. Кованцов, Матем. сборн., 41 (83), 3, 333 (1957).



В. И. ЮДОВИЧ

# О НЕКОТОРЫХ ОЦЕНКАХ, СВЯЗАННЫХ С ИНТЕГРАЛЬНЫМИ ОПЕРАТОРАМИ И РЕШЕНИЯМИ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 28 I 1961)

В ряде работ последних лет <sup>(1,2)</sup> выведены априорные оценки в  $L_p$  старших производных от решений различных краевых задач для эллиптических уравнений (и систем). Из этих результатов, например, вытекает, что вторые производные от решения первой краевой задачи для уравнения Пуассона в достаточно регулярной области  $\Omega$   $n$ -мерного пространства  $E_n$  с границей  $S$

$$\Delta u = f, \quad u|_S = 0 \quad (1)$$

принадлежат  $L_p$ , если  $f \in L_p$  ( $p > \frac{2n}{n+2}$ ), и имеет место оценка

$$\|D^2 u\|_{L_p(\Omega)} \leq K_p \|f\|_{L_p(\Omega)}, \quad (2)$$

где  $K_p$  — постоянная, зависящая лишь от  $\Omega$  и от  $p$ ; через  $D^r u$  обозначается любая производная от  $u$  по  $x_1, \dots, x_n$  порядка  $r$ .

Если  $\Omega$  — ограниченная область, а  $f$  — ограниченная функция, то, разумеется, оценка (2) выполняется при сколь угодно больших  $p$ . Однако, как показывают простые примеры, при  $p = \infty$  оценка (2) невозможна (вторые производные неограничены).

Между тем, при решении некоторых нелинейных задач <sup>(3)</sup> оказывается необходимым выяснить, как улучшаются дифференциальные свойства решения в этом случае. Далее, известно <sup>(4)</sup>, что если правая часть  $f(x)$  уравнения (1) принадлежит пространству  $B^{0,\lambda,*}$ , а граница  $S$  — достаточно гладкая, то вторые производные от  $u$  также принадлежат  $B^{0,\lambda}$ , и справедлива оценка, аналогичная (2), с некоторой константой  $K_\lambda$ . При  $\lambda = 0$  (непрерывная правая часть) и  $\lambda = 1$  (условие Липшица) эти факты уже не имеют места, и вновь возникает вопрос о том, каковы дифференциальные свойства решения.

Метод, применяемый в настоящей работе, связан с изучением роста константы  $K_p$  из (2) при  $p \rightarrow \infty$  (соответственно  $K_\lambda$  при  $\lambda \rightarrow 1$  в случае гильбертовских норм).

Далее тот же метод применяется для уточнения теорем об интегралах типа потенциала и теорем вложения <sup>(5)</sup> в некоторых критических случаях.

Полученные здесь результаты находят применения при доказательстве теорем единственности и исследовании дифференциальных свойств решений нелинейных задач.

\*  $B^{k,\lambda}$  — пространство функций, определенных в области  $\Omega$  и имеющих все производные  $k$ -го порядка, удовлетворяющие условию Гельдера с показателем  $\lambda$ ; норма в  $B^{k,\lambda}$  равна сумме максимумов всех производных порядка  $0, 1, \dots, k$  и их гильбертовских констант.

1. Рассмотрим первую краевую задачу для эллиптического уравнения второго порядка в ограниченной области  $\Omega$  с границей  $S$ :

$$\sum_{i,k=1}^n a_{ik}(x) \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_k} + \sum_{i=1}^n b_i(x) \frac{\partial u}{\partial x_i} + c(x) u = f(x); \quad (3)$$

$$u|_S = 0. \quad (4)$$

**Теорема 1.** Пусть  $S \in C^{r+2}$ ;  $b_i(x)$ ,  $c(x)$  имеют ограниченные обобщенные производные порядка  $r$ ;  $a_{ik}(x) \in B^{r,\mu}$  ( $0 < \mu < 1$ ) \*. Тогда для обобщенного решения класса  $W_p^{(r+2)}$  ( $r \geq 0$ ) задачи (3), (4) справедлива оценка ( $p \geq p_0 > 1$ )

$$\|u\|_{W_p^{(r+2)}} \leq c(p) \|f\|_{W_p^{(r)}} + p^{\frac{1-\alpha}{\mu}} \|u\|_{B^{r-1,\alpha}}, \quad (5)$$

где  $0 < \alpha \leq 1$  — любое число, а  $c$  не зависит от  $p$ .

Доказательство теоремы 1 опирается на следующий результат А. П. Кальдерона и А. Зигмунда (7).

Сингулярный интеграл

$$Sf = \int_{E_n} \frac{K\left(\frac{x-y}{|x-y|}\right)}{|x-y|^n} f(y) dy, \quad (6)$$

где функция  $K(\theta)$  удовлетворяет условиям: 1)  $\int_{|\theta|=1} K(\theta) d\theta = 0$ ; 2)  $|K(\theta_1) - K(\theta_2)| < \omega(|\theta_1 - \theta_2|)$ , причем  $\omega(t)$  — непрерывная возрастающая функция и такова, что  $\omega(t) \geq t$ ,  $\int_0^1 \frac{\omega(t)}{t} dt < \infty$ , определяет оператор из  $L_p$  в  $L_p$  ( $p > 1$ ) и справедлива оценка \*\* ( $p \geq p_0 > 1$ )

$$\|Sf\|_{L_p(E_n)} \leq c p \|f\|_{L_p(E_n)}. \quad (7)$$

Заметим, что неравенства (5) и (7) являются точными в смысле роста констант при  $p \rightarrow \infty$ , как показывает пример задачи (1) в случае  $n$ -мерного шара  $|x| \leq 1$  при  $f = (n+2)x_1 x_2 / |x|^2$ . Соответствующее решение есть  $u_0(x) = x_1 x_2 \ln|x|$ . При этом  $\partial^2 u_0 / \partial x_1 \partial x_2 = \ln|x| +$  ограниченная функция, и  $\left\| \frac{\partial^2 u}{\partial x_1 \partial x_2} \right\|_{L_p} \sim \frac{1}{ne} p$  при  $p \rightarrow \infty$ . Следовательно, например, для константы  $K_p$  из (2) имеем:  $c_1 p \leq K_p \leq c p$ .

Во многих случаях (например, для самосопряженных полуограниченных задач) второй член справа в (5) может быть мажорирован величиной  $c \|f\|_{L_{p_0}}$  ( $p_0 \geq n/\alpha$ ). Тогда неравенству (5) можно придать вид

$$\|u\|_{W_p^{(r+2)}} \leq C p \|f\|_{W_p^{(r)}}. \quad (8)$$

**Следствие 1.** Если  $f \in W_\infty^{(r)}$ , т. е. имеет  $r$ -е ограниченные обобщенные производные, и справедливо (8), то существует такая постоянная  $\gamma > 0$ , что

$$\int_\Omega e^{\gamma |D^{r+2} u|} dx < \infty, \quad (9)$$

если только  $3 \|f\|_{W_\infty^{(r)}} < \gamma$ .

\* Определения классов  $C^k$ ,  $\Lambda_{k,\lambda}$  см. в (4, 6).

\*\* Символы  $c, c_i$  означают везде некоторые постоянные, не зависящие от  $p$  (или, соответственно, от  $\lambda$ ).

(9) получится сразу, если разложить подынтегральное выражение в ряд Тэйлора по  $\beta$ , а затем применить (8) и формулу Стирлинга  $k! \sim \sqrt{2\pi k} K^k e^{-k}$ .

Следствие 2. Если выполнены условия теоремы 1 и следствия 1 и, кроме того,  $S \in \Lambda_{r+2, \lambda}$  ( $0 < \lambda \leq 1$ ), а  $f \in C^{(r)}$ , т. е. имеет  $r$ -е непрерывные производные, то (9) выполняется при любом  $\beta > 0$ .

Для доказательства аппроксимируем  $f$  в  $C^{(r)}$  функцией  $f^* \in B^{r, \lambda}$ . Как известно, соответствующее  $f^*$  решение задачи (3), (4)  $u^*(x) \in B^{r+2, \lambda}$ . Для любого  $\rho > 0$  имеем

$$\int_{\Omega} e^{\beta |D^{r+2}u|} dx \leq e^{\beta \|u^*\|_{C(r+2)}} \int_{\Omega} e^{\beta |D^{(r+2)}(u-u^*)|} dx < \infty \quad (10)$$

в силу следствия 1, если  $B\|f - f^*\|_{C(r)} \leq \gamma$ .

Аналогично доказывается, что если  $f(x)$  в (6) — финитная ограниченная функция, то для любой ограниченной области  $\Omega'$  существует такая константа  $\gamma_0$ , что

$$\int_{\Omega'} e^{\beta |Sf|} dx < \infty. \quad (11)$$

Если только  $\beta \text{Vrai sup}_{x \in E_n} |f(x)| < \gamma_0$ . Если же  $f(x)$  непрерывна в  $E_n$ , то (11) справедливо при любом  $\beta > 0$ . Последнее при  $n = 1$  составляет содержание известной теоремы В. И. Смирнова<sup>(8)</sup>, доказанной методами теории аналитических функций.

Теорема 2. Пусть  $a_{ik}(x)$ ,  $b_i(x)$ ,  $c(x) \in B^{r, 1}$ ;  $S \in \Lambda_{r+2, 1}$ . Тогда при  $\lambda$ , близких к 1, справедлива оценка

$$\|u\|_{B^{r+2, \lambda}} \leq \frac{c}{1-\lambda} (\|f\|_{B^{r, \lambda}} + \|u\|_{B^{1, 1}}). \quad (12)$$

Для тех случаев, когда известна оценка младших производных, (12) принимает вид

$$\|u\|_{B^{r+2, \lambda}} \leq \frac{c}{1-\lambda} \|f\|_{B^{r, \lambda}}. \quad (13)$$

В последнем случае справедлива оценка

$$z_{12} = |D^{r+2}u(x^1) - D^{r+2}u(x^2)| \leq c_1 r (1 + |\ln r|), \quad r = |x^1 - x^2|. \quad (14)$$

Достаточно доказать (14) в случае  $r < 1$ . Перепишем (14) в виде

$$e^{z_{12}/c_1 r} \leq \frac{e}{r}. \quad (15)$$

Разложим левую часть последнего равенства в ряд Тэйлора. Применяя неравенство (13) при  $\lambda = 1 - 1/k$ , имеем

$$e^{z_{12}/c_1 r} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{z_{12}^k}{c_1^k r^k} \leq \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \frac{1}{c_1^k} c^k k^k \frac{1}{r}. \quad (16)$$

(14) следует из (15), (16), если заметить, что ряд в правой части (16) будет сходиться при  $c_1 > ce$ , а при  $c_1 \rightarrow \infty$  стремиться к 1.

Теоремы 1 и 2 допускают обобщение на уравнения старших порядков и системы.

2. В различных неравенствах типа вложения часто встречается такая ситуация, когда некоторые из входящих в эти неравенства констант растут до бесконечности при приближении некоторого параметра к своему критическому значению, а сами неравенства теряют смысл.

Методика, примененная выше, позволяет просто исследовать такие случаи. Приведем примеры получаемых этим способом фактов.



Теорема 3. Пусть

$$u(x) = \int_{\Omega} \frac{f(y)}{|x-y|^{\alpha}} dy; \quad (17)$$

$\Omega$  — ограниченная область  $E_n$ ;  $f \in L_{\frac{n}{n-\alpha}}$ . Тогда выполняются соотношения

$$\|u\|_{L_{q^*}(\Omega_s)} \leq c(q^*) (q^*)^{\alpha/n} \|f\|_{L_{\frac{n}{n-\alpha}}}; \quad (18)$$

$$\int_{\Omega_s} e^{\gamma |u(x)|^{n/\alpha}} dx < \infty, \quad (19)$$

где  $\Omega_s$  — сечение  $\Omega$   $s$ -мерной гиперплоскостью;  $0 < \alpha < n$ ;  $\gamma > 0$  — любое;  $c(q^*)$  ограничена при  $q^* \rightarrow \infty$ .

Используя тот факт, что левая часть (19) — целая функция от  $\gamma$ , покажем, что, при фиксированной функции  $f$   $c(q^*) \rightarrow 0$ .

(18) и (19), где формально положено  $\alpha = n$ , справедливы для сингулярных интегралов (6) при непрерывных  $f$ . Отметим, что (18) получается как «побочный продукт» в доказательстве теоремы о потенциалах в (5).

Теорема 4. Если в (17)  $0 < \alpha \leq n-1$ , то при  $\lambda \rightarrow 1$  справедливы неравенства ( $r = |x^1 - x^2|$ )

$$|u(x^1) - u(x^2)| \leq c(1-\lambda)^{-\frac{\alpha+\lambda}{n}} \|f\|_{L_{\frac{n}{n-\alpha-\lambda}}} r^{\lambda}; \quad (20)$$

$$|u(x^1) - u(x^2)| \leq c_1 r (1 + |\ln r|^{\frac{\alpha+1}{n}}). \quad (21)$$

Применения к теоремам вложения очевидны.

Работа выполнена в семинаре по нелинейным задачам механики при Ростовском-на-Дону государственном университете. Автор выражает благодарность участникам семинара И. Б. Симоненко и Ю. П. Красовскому за полезные обсуждения.

Поступило  
23 I 1961

# ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Кошелев, Матем. сборн., 38 (80), 3 (1956); УМН, 13, в. 4 (82) (1958).  
<sup>2</sup> Л. Н. Слободецкий, ДАН, 120, № 3 (1958); 123, № 4 (1958). <sup>3</sup> В. И. Юдович, ДАН, 136, № 3 (1961). <sup>4</sup> К. Миранда, Уравнения с частными производными эллиптического типа, 1957. <sup>5</sup> С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. <sup>6</sup> Н. М. Гюнтер, Теория потенциала и ее применение, М., 1953. <sup>7</sup> А. Р. Саледон, А. Зугтин, Acta. Math. 88, 1—2 (1952). <sup>8</sup> Г. М. Голузин, Геометрическая теория функций комплексного переменного, М.—Л., 1952.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. С. ВЛАДИМИРОВ и В. Ф. НИКИТИН

ОБ ИНТЕГРАЛЬНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ  
ИОСТА — ЛЕМАНА — ДАЙСОНА

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 26 I 1961)

1. В работах <sup>(1, 2)</sup> Иостом, Леманом и Дайсоном было получено интегральное представление причинного коммутатора. Точнее, была доказана следующая теорема. Пусть обобщенная функция  $f(x)$ ,  $x = (x_0, x_1, x_2, x_3) = (x_0, \vec{x})$ , принадлежит пространству  $S^*$  Соболева — Шварца и обращается в нуль в пространственно подобных точках:  $x^2 \mp x_0^2 - \vec{x}^2 \leq 0$ . Пусть, далее, ее преобразование Фурье  $\tilde{f}(p)$  обращается в нуль в области  $G$ , граница которой состоит из двух пространственно подобных поверхностей \*. Тогда  $\tilde{f}(p)$  может быть представлена в виде

$$\tilde{f}(p) = \int \operatorname{sgn}(p_0 - u_0) \delta[(p - u)^2 - \lambda] \psi(u, \lambda) du d\lambda, \quad (1)$$

причем носитель (обобщенной) функции  $\psi(u, \lambda)$  состоит из тех  $u$  и  $\lambda \geq 0$  для которых внутренность  $(p - u)^2 > \lambda$  двухполостного гиперболиода  $(p - u)^2 = \lambda$  полностью лежит вне области  $G$  \*\*.

В связи с этим Дайсоном было высказано предположение (см. <sup>(2)</sup>, примечание 7), что и для любого открытого множества  $G$  носитель весовой функции  $\psi$  в представлении (1) состоит из тех  $u$  и  $\lambda \geq 0$ , для которых гиперболиод  $(p - u)^2 = \lambda$  лежит целиком вне  $G$ . Это предположение им было фактически установлено для таких открытых множеств  $G = \bigcup G_i$ , у которых каждая связная компонента  $G_i$  ограничена двумя пространственно-подобными поверхностями и любые точки различных связных компонент  $G_i$  разделены пространственно-подобными интервалами, т. е.  $(x_1 - x_2)^2 < 0$ , если  $x_1 \in G_{j_1}$ ,  $x_2 \in G_{j_2}$ ,  $j_1 \neq j_2$ .

2. В работах <sup>(3, 4)</sup> одним из авторов (В. С. В.) справедливость предположения Дайсона была установлена для более широкого класса областей, а именно, для таких областей  $G$ , у которых наименьшая выпуклая оболочка  $B_0(G)$  относительно времени подобных кривых ограничена двумя пространственно-подобными поверхностями \*\*\*, а также для таких открытых множеств  $G = \bigcup G_i$  ( $G_i$  — связные компоненты  $G$ ), у которых любые точки различных связных компонент множества  $\bigcup B_0(G_i)$  разделены пространственно-подобными интервалами. Этот результат является следствием следующей теоремы <sup>(3)</sup>: если  $f(x) \in S^*$ ,  $f(x) = 0$  при  $x^2 < 0$  и  $\tilde{f}(p) = 0$  при  $p \in G$ , где  $G$  — произвольная область, то  $\tilde{f}(p) = 0$  при  $p \in B_0(G)$ , где  $B_0(G)$  — наименьшая выпуклая оболочка  $G$  относительно времени-подобных кривых (определение  $B_0(G)$  дано в <sup>(4)</sup>).

3. Цель настоящей заметки — выяснить справедливость предположения Дайсона для областей и открытых множеств  $G$ , не удовлетворяющих

\* По поводу обозначений и определений см. <sup>(4)</sup>.

\*\* Такие гиперболиоды Дайсоном были названы допустимыми.

\*\*\* В <sup>(3)</sup> это условие опущено.

ограничениям п. 2. Оказывается, что для них тогда предположение Дайсона справедливо не всегда. Для примера возьмем за область  $G$  полупространство  $p_0 < 0$ . Если бы предположение Дайсона было справедливо, то, в силу (1),  $\tilde{f}(p)$  равнялась бы нулю во всем пространстве  $R^4$ . Но простой пример показывает, что это не так. Действительно, пусть

$$\tilde{f}(p) = P(p) \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \frac{\varepsilon}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\sigma(t)}{(t-p_0)^2 + \varepsilon^2}, \quad (2)$$

где  $P(p)$  — произвольный полином и  $\sigma(t) \neq \text{const}$  — функция ограниченной вариации, постоянная при  $t < 0$ . Предел в (2) существует в смысле  $S^*$ . Построенная по формуле (2) функция  $\tilde{f}(p)$  представима в виде разности граничных значений  $F(p_0 \pm i0, \bar{p})$  функции

$$F(\xi) = P(\xi) \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\sigma(t)}{t - \xi_0}, \quad \xi = (\xi_0, \bar{\xi}) = p + iq, \quad (3)$$

голоморфной в области, ограниченной аналитической гиперповерхностью  $\xi_0 = p$ ,  $p \geq 0$  (в пространстве  $C^4$ ). Поэтому преобразование Фурье  $f(x)$  функции  $\tilde{f}(p)$  обращается в нуль при  $x^2 < 0$  (см. (3, 4)).

4. В качестве второго примера рассмотрим открытое множество  $G$ , состоящее из двух полос:

$$G = [p: -n < p_0 < -m \text{ и } m < p_0 < n, \bar{p} - \text{любое}]. \quad (4)$$

Если принять предположение Дайсона, то  $\tilde{f}(p)$  должна быть нулем во всей полосе  $|p_0| < n$ . Но, считая в (2)  $\sigma(t)$  постоянной на интервалах  $(-n, -m)$ ,  $(m, n)$  и непостоянной на интервале  $(-n, n)$ , получаем, как и выше, опровергающий пример.

5. Обозначим через  $T$  трубковую область в  $C^4$  вида

$$T = [\xi = p + iq: q^2 > 0, \bar{p} - \text{любое}].$$

Пусть  $G$  — произвольное открытое множество в  $R^4$ ; через  $\tilde{G}$  обозначим комплексную окрестность  $G$  в  $C^4$  такую, что если шар радиуса  $r$  принадлежит  $G$ , то и соответствующий комплексный шар с тем же центром радиуса  $\delta r$  принадлежит  $\tilde{G}$  ( $\delta = 0, 1$ ).

Пусть  $f(x) = 0$  при  $x^2 < 0$  и  $\tilde{f}(p) = 0$  в открытом множестве  $G$ . Тогда, как известно (4), существует голоморфная в области  $T \cup \tilde{G}$  функция  $F(\xi)$  такая, что в смысле сходимости в  $S^*$  имеет место предельное соотношение

$$\tilde{f}(p) = \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} [F(p_0 + i\varepsilon, \bar{p}) - F(p_0 - i\varepsilon, \bar{p})]. \quad (5)$$

Этот результат есть следствие теоремы «edge of the wedge» (5, 6).

6. В связи с результатом, приведенным в п. 5, возникает задача о построении оболочки голоморфности  $H(T \cup \tilde{G})$  области  $T \cup \tilde{G}$ . Интегральное представление (1) дает возможность сделать это, по крайней мере, для тех  $G$ , которые удовлетворяют условиям п. 2 (см. (4)). Если же эти условия не выполнены, то иногда удастся построить или оценить  $H(T \cup \tilde{G})$ . Так, в случае полупространства  $p_0 < 0$  (см. п. 3)  $H(T \cup \tilde{G})$  есть предел при  $N \rightarrow +\infty$  последовательности  $H(T \cup \tilde{G}_N)$ , где  $G_N$  — полоса  $-N < p_0 < 0$ . Так как для полосы оболочка голоморфности известна (5, 6):

$$H(T \cup \tilde{G}_N) = \{|\bar{q}| < |\text{Im} \sqrt{\xi_0(\xi_0 + N)}|\}, \quad (6)$$

то, переходя в (6) к пределу при  $N \rightarrow +\infty$ , выводим, что искомая  $H(T \cup \tilde{G})$  представляет собой область в  $C^4$ , ограниченную гиперповерхностью  $\xi_0 = p$ ,  $p \geq 0$ .



7. Пусть  $G$  состоит из двух полос (4). Пользуясь определением  $\tilde{G}$  (п 5), нетрудно показать, что  $T \cup \tilde{G}$  содержит полутрубовую область вида

$$[\xi = (\xi_0, \bar{\xi}): \xi_0 \in B, |\bar{q}| < V(\xi_0), \bar{p} - \text{любое}], \quad (7)$$

где  $B$  — плоскость комплексного переменного  $\xi_0 = p_0 + iq_0$  с тремя выключенными разрезами:

$$-\infty < p_0 \leq -n, \quad -m \leq p_0 \leq m, \quad n \leq p_0 < \infty, \quad q_0 = 0; \quad (8)$$

$$V(\xi_0) = \sup_{\xi_0 \in B} \left\{ |q_0|, \frac{\delta}{\sqrt{2}} \left( \frac{n-m}{2} - \left| p_0 - \frac{n+m}{2} \right| \right) \theta \left[ \frac{\delta}{\sqrt{2}} \left( \frac{n-m}{2} - \left| p_0 - \frac{n+m}{2} \right| \right) - |q_0| \right], \right. \\ \left. \frac{\delta}{\sqrt{2}} \left( \frac{n-m}{2} - \left| p_0 + \frac{n+m}{2} \right| \right) \theta \left[ \frac{\delta}{\sqrt{2}} \left( \frac{n-m}{2} - \left| p_0 + \frac{n+m}{2} \right| \right) - |q_0| \right] \right\}, \quad (9)$$

где  $\theta(\xi) = 1$  при  $\xi \geq 0$  и  $\theta(\xi) = 0$  при  $\xi < 0$ .

Учитывая тот факт, что автоморфизмы области сохраняются и в ее оболочке голоморфности (см. (7), стр. 260), и пользуясь теоремой Бремермана (8), заключаем, что оболочка голоморфности области (6) имеет такой же вид, что и сама область, причем  $V(\xi_0)$  необходимо заменить наименьшей супергармонической мажорантой  $V_0(\xi_0)$  функции  $V(\xi_0)$ .

8. Покажем, что функция

$$V_1(\xi_0) = |\operatorname{Im} \sqrt{\xi_0^2 - n^2}| - \frac{1}{\pi} \int_{-m}^m \frac{|q_0| \sqrt{n^2 - t^2} dt}{(p_0 - t)^2 + q_0^2} \quad (10)$$

есть супергармоническая мажоранта функции  $V(\xi_0)$  в области  $B$ . Действительно, функция  $\operatorname{Im} \sqrt{\xi_0^2 - n^2}$  гармоническая и сохраняет знак в  $B$ . Поэтому функция  $|\operatorname{Im} \sqrt{\xi_0^2 - n^2}|$  также гармоническая в  $B$ . Замечая, что модуль гармонической функции есть субгармоническая функция (9), и учитывая равенство

$$\int_{-m}^m \frac{|q_0| \sqrt{n^2 - t^2} dt}{(p_0 - t)^2 + q_0^2} = \left| \operatorname{Im} \int_{-m}^m \frac{\sqrt{n^2 - t^2} dt}{t - \xi_0} \right|,$$

заключаем, что второе слагаемое в (10), а стало быть, и  $V_1(\xi_0)$  суть супергармонические функции. Осталось доказать, что  $V_1(\xi_0)$  мажорирует функцию  $V(\xi_0)$ . В силу (9) для этого достаточно доказать два неравенства:

$$V_1(\xi_0) - |q_0| \geq 0 \quad \text{при } \xi_0 \in B, \quad (11)$$

$$V_2(\xi_0) = V_1(\xi_0) - \frac{\delta}{\sqrt{2}} \left( \frac{n-m}{2} - \left| p_0 - \frac{n+m}{2} \right| \right) \geq 0 \quad (12)$$

в треугольниках

$$m \leq p_0 \leq \frac{n+m}{2}, \quad 0 \leq q_0 \leq \frac{\delta}{\sqrt{2}} (p_0 - m); \\ \frac{n+m}{2} \leq p_0 \leq n, \quad 0 \leq q_0 \leq \frac{\delta}{\sqrt{2}} (n - p_0). \quad (13)$$

Так как функция  $V_1(\xi_0) - |q_0|$  — супергармоническая в  $B$ , то для доказательства неравенства (11) достаточно доказать, что  $V_1(\xi_0) = |q_0|$  на границе области  $B$ , т. е. на разрезах (8) и на бесконечности. Но это легко проверяется непосредственно (на разрезе  $|p_0| \leq m$  необходимо воспользоваться свойством  $\delta$ -образной последовательности; в точках  $\xi_0 = \pm m$  функция  $V_1(\xi_0)$  не имеет предельных значений). Для доказательства неравенства (12) заметим, что функция  $V_2(\xi_0)$  — гармоническая

внутри треугольников (13). Поэтому неравенство  $V_2(\xi_0) \geq 0$  достаточно установить на границах этих треугольников:

$$\begin{aligned} m \leq p_0 \leq n, q_0 = 0 \quad (a); \quad m \leq p_0 \leq \frac{n+m}{2}, \quad q_0 = \frac{\delta}{\sqrt{2}}(p_0 - m) \quad (b); \\ \frac{n+m}{2} \leq p_0 \leq n, \quad q_0 = \frac{\delta}{\sqrt{2}}(n - p_0) \quad (c); \\ 0 \leq q_0 \leq \frac{\delta}{2\sqrt{2}}(n - m), \quad p_0 = \frac{n+m}{2} \quad (d). \end{aligned}$$

На линии (а) неравенство (12) сводится к

$$\sqrt{n^2 - p_0^2} \geq \frac{\delta}{\sqrt{2}} \left( \frac{n-m}{2} - \left| p_0 - \frac{n+m}{2} \right| \right), \quad m \leq p_0 \leq n,$$

которое проверяется непосредственно. На линиях (b), (c) и (d) неравенства (12) сводятся соответственно к неравенствам

$$\begin{aligned} V_1 \left( \frac{\sqrt{2}}{\delta} q_0 + m + i q_0 \right) \geq q_0, \quad V_1 \left( -\frac{\sqrt{2}}{\delta} q_0 + n + i q_0 \right) \geq q_0, \\ V_1 \left( \frac{n+m}{2} + i q_0 \right) \geq q_0, \end{aligned}$$

которые обеспечиваются (11).

9. Нам не удалось показать, что построенная функция  $V_1(\xi_0)$  является наименьшей супергармонической мажорантой функции  $V(\xi_0)$ . Поэтому можно лишь заключить, что оболочка голоморфности области (7) содержится в полутрубовой области голоморфности

$$|\bar{q}| < V_1(\xi_0). \quad (14)$$

Так как область  $T \cup \tilde{G}$  содержится в области (14), то (14) мажорирует оболочку голоморфности  $H(T \cup \tilde{G})$ , т. е.

$$H(T \cup \tilde{G}) \subset \left\{ |\bar{q}| < \left| \operatorname{Im} \sqrt{\xi_0^2 - n^2} \right| - \frac{1}{\pi} \int_{-m}^m \frac{|q_0| \sqrt{n^2 - t^2}}{(p_0 - t)^2 + q_0^2} dt \right\}. \quad (15)$$

За оценку снизу можно взять сумму областей голоморфности отдельных полос <sup>(5, 6)</sup>:

$$\text{либо } |\bar{q}| < \left| \operatorname{Im} \sqrt{(\xi_0 - n)(\xi_0 - m)} \right|, \quad \text{либо } |\bar{q}| < \left| \operatorname{Im} \sqrt{(\xi_0 + n)(\xi_0 + m)} \right|.$$

Замечание. Из включения (15) вытекает, в соответствии с примечением п. 4, что точки

$$[\xi: |p_0| \leq m, q = 0, \bar{p} \text{ — любое}]$$

не принадлежат  $H(T \cup \tilde{G})$ .

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
25 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Jost, H. Lehmann, Nuovo Cimento, 5, 1598 (1957). <sup>2</sup> F. J. Dyson, Phys. Rev., 110, 1460 (1958). <sup>3</sup> В. С. Владимиров, ДАН, 134, № 2 (1960). <sup>4</sup> В. С. Владимиров, Тр. Матем. инст. им. В. А. Стеклова АН СССР, 60 (в печати). <sup>5</sup> Н. Н. Боголюбов, Б. В. Медведев, М. К. Поливанов, Вопросы теории дисперсионных соотношений, 1958. <sup>6</sup> Н. J. Врегеманн, Р. Оehme, J. G. Taylor, Phys. Rev., 109, 2178 (1958). <sup>7</sup> Б. А. Фукс, Теория аналитических функций многих комплексных переменных, 1948. <sup>8</sup> Н. J. Врегеманн, Math. Ann., 127, 406 (1954). <sup>9</sup> И. И. Привалов, Субгармонические функции, 1937.

П. Е. КРАШУШКИН

# КРАЕВАЯ ЗАДАЧА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В СФЕРИЧЕСКИ-СЛОИСТОЙ АНИЗОТРОПНОЙ ДИССИПАТИВНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 9 I 1961)

В работе <sup>(1)</sup> был опубликован метод нормальных волн. Его формулировка базировалась на спектральной теории самосопряженных линейных операторов, вследствие чего он был пригоден для решения сравнительно узкого класса краевых задач по распространению волн в слоистых средах без потерь. Развиваемая последние десятилетия спектральная теория линейных несамосопряженных операторов позволяет расширить применение метода нормальных волн <sup>(1)</sup> на слоистые среды с потерями и естественным образом учесть излучение. Здесь рассматривается достаточно общий случай таких сред, имеющих прямое отношение к сферической полупроводящей Земле, окруженной магнито-анизотропной ионосферой. Он охватывает задачи Ватсона <sup>(2)</sup> и их аналоги из акустики и сейсмологии.

1. Ищем стационарное электро-магнитное поле частоты  $\omega$  в сферической системе координат  $r, \theta, \varphi$ , создаваемое плотностями токов

$$I_r(r, \theta) e^{-i\omega t}; \quad I_\theta = 0; \quad I_\varphi = 0. \quad (1)$$

Среда определяется тензором диэлектрической постоянной

$$\|\varepsilon_k^r\| = \begin{vmatrix} \varepsilon_{rr}^k & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\theta\theta}^k & \varepsilon_{\theta\varphi}^k \\ 0 & -\varepsilon_{\theta\varphi}^k & \varepsilon_{\varphi\varphi}^k \end{vmatrix}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N. \quad (2)$$

Его компоненты суть комплексные функции  $r$ , непрерывные на интервалах  $r_{k-1} \leq r \leq r_k$  и дифференцируемые. При  $r \rightarrow \infty$   $\varepsilon_{rr}$ ,  $\varepsilon_{\theta\theta}$  и  $\varepsilon_{\varphi\varphi}$  адиабатически медленно стремятся к  $1 + i\Delta$ , где  $\Delta$  — малая, но конечная величина  $> 0$ , а  $\varepsilon_{\theta\varphi} \rightarrow 0$ . Магнитная проницаемость  $\mu = 1$ .

Компоненты поля удовлетворяют уравнениям Максвелла:

$$\begin{aligned} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta H_\varphi^k) &= -\frac{i\omega}{c} \varepsilon_{rr}^k E_r^k + \frac{4\pi}{c} I_r; & \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin \theta E_\varphi^k) &= \frac{i\omega}{c} H_r^k, \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r H_\varphi^k) &= \frac{i\omega}{c} [\varepsilon_{\theta\theta}^k E_\theta^k + \varepsilon_{\theta\varphi}^k E_\varphi^k]; & -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_\varphi^k) &= \frac{i\omega}{c} H_\theta^k; \\ \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} (r H_\theta^k) - \frac{\partial H_r^k}{\partial \theta} \right] &= \frac{i\omega}{c} [\varepsilon_{\theta\varphi}^k E_\theta - \varepsilon_{\varphi\varphi}^k E_\varphi^k]; \\ \frac{1}{r} \left[ \frac{\partial}{\partial r} (r E_\theta^k) - \frac{\partial E_r^k}{\partial \theta} \right] &= \frac{i\omega}{c} H_\varphi^k. \end{aligned} \quad (3)$$

На границах слоев  $r = r_k$  выполняются условия непрерывности тангенциальных компонент  $E_\theta$ ,  $E_\varphi$ ,  $H_\theta$  и  $H_\varphi$ , в точке  $r_{-1} = 0$  — условия ограниченности  $\text{mod } \mathbf{E} < M$ ;  $\text{mod } \mathbf{H} < M$ , а при  $r \rightarrow \infty$   $\text{mod } \mathbf{E}$  и  $\text{mod } \mathbf{H} \rightarrow 0$ .

2. Формулировка задачи на языке операторов. Введем вектор-функцию

$$\begin{vmatrix} B(r, \theta) \\ A(r, \theta) \end{vmatrix}, \quad \text{где } E_\varphi = \frac{1}{r} \frac{\partial A}{\partial \theta}; \quad H_\varphi = \frac{1}{r} \frac{\partial B}{\partial \theta}. \quad (4)$$



Тогда уравнения (3) запишутся в операционно-матричной форме:

$$l_r^{(k)} \begin{vmatrix} B_k \\ A_k \end{vmatrix} + l_\theta^{(k)} \begin{vmatrix} B_k \\ A_k \end{vmatrix} = \frac{4\pi}{c} r^2 \begin{vmatrix} I_r \\ 0 \end{vmatrix}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, N,$$

где

$$l_r^{(k)} = \begin{vmatrix} \varepsilon_{rr}^k r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{1}{\varepsilon_{\theta\theta}^k} \cdot \right] + k_0^2 \varepsilon_{rr}^k r^2 \cdot; & -ik_0 \varepsilon_{rr}^k r^2 \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{\varepsilon_{\theta\varphi}^k}{\varepsilon_{\theta\theta}^k} \cdot \right] \\ \frac{ik_0 \varepsilon_{\theta\varphi}^k}{\varepsilon_{\theta\theta}^k} r^2 \frac{\partial}{\partial r} \cdot; & r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \cdot + k_0^2 r^2 \left[ \varepsilon_{\varphi\varphi}^k + \frac{(\varepsilon_{\theta\varphi}^k)^2}{\varepsilon_{\theta\theta}^k} \right] \end{vmatrix}, \quad (5)$$

$$l_\theta^{(k)} = \begin{vmatrix} \mathcal{L} \cdot; & 0 \\ 0; & \mathcal{L} \cdot \end{vmatrix}, \quad \text{где } \mathcal{L} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \cdot \right). \quad (6)$$

Условия при  $r = r_k$ ,  $r = 0$  и  $r \rightarrow \infty$  примут вид:

$$\Delta^{(k)} \begin{vmatrix} B_k \\ A_k \end{vmatrix}_{r=r_k} = \Delta^{(k+1)} \begin{vmatrix} B_{k+1} \\ A_{k+1} \end{vmatrix}_{r=r_k}; \quad \begin{vmatrix} B_k \\ A_k \end{vmatrix}_{r=r_k} = \begin{vmatrix} B_{k+1} \\ A_{k+1} \end{vmatrix}_{r=r_k}, \quad (7)$$

$$\text{где } \Delta^{(k)} = \begin{vmatrix} \frac{1}{\varepsilon_{\theta\theta}^k} \frac{\partial}{\partial r} \cdot; & \frac{-ik_0 \varepsilon_{\theta\varphi}^k}{\varepsilon_{\theta\theta}^k} \cdot \\ 0 & \frac{\partial}{\partial r} \cdot \end{vmatrix}, \quad k_0 = \omega/c - \text{волновое число};$$

$$\text{mod} \begin{vmatrix} B \\ A \end{vmatrix}_{r \rightarrow 0} < \begin{vmatrix} M' \\ M' \end{vmatrix}; \quad \text{mod} \begin{vmatrix} B \\ A \end{vmatrix}_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (8)$$

Запишем (4) в виде  $\begin{vmatrix} Y^{(k)}(r)\Psi(\theta) \\ Z^{(k)}(r)\Psi(\theta) \end{vmatrix}$ . Тогда  $l_r^{(k)}$  действует только на  $\begin{vmatrix} Y \\ Z \end{vmatrix}$ , а  $l_\theta$  — на  $\Psi$ , поэтому заменим в них и в (7), (8) частные производные полными и введем оператор  $L_r$ , порожденный дифференциальными выражениями  $l_r^{(k)}$ , условиями на разрывах

$$\Delta^{(k)} \begin{vmatrix} Y^{(k)} \\ Z^{(k)} \end{vmatrix}_{r_k} = \Delta^{(k+1)} \begin{vmatrix} Y^{(k+1)} \\ Z^{(k+1)} \end{vmatrix}_{r_k}; \quad \begin{vmatrix} Y^{(k)} \\ Z^{(k)} \end{vmatrix}_{r_k} = \begin{vmatrix} Y^{(k+1)} \\ Z^{(k+1)} \end{vmatrix}_{r_k} \quad (9)$$

и краевыми условиями

$$\text{mod} \begin{vmatrix} Y \\ Z \end{vmatrix}_{r \rightarrow 0} < \begin{vmatrix} M'' \\ M'' \end{vmatrix}; \quad \text{mod} \begin{vmatrix} Y \\ Z \end{vmatrix}_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (9')$$

Введем также оператор  $L_\theta$ , порожденный дифференциальным выражением  $l_\theta$  и условиями ограниченности в 0 и  $\pi$ . Тогда сформулированную выше краевую задачу запишем в виде неоднородного операторного уравнения

$$L_r \begin{vmatrix} B \\ A \end{vmatrix} + L_\theta \begin{vmatrix} B \\ A \end{vmatrix} = \frac{4\pi}{c} r^2 \begin{vmatrix} I_r \\ \cdot \end{vmatrix}. \quad (10)$$

3. Метод решения. Оператор правой части (10) расщеплен по координатам  $r$  и  $\theta$ , поэтому применим метод нормальных волн <sup>(1)</sup>, заключающийся в спектральном разложении  $\begin{vmatrix} B \\ A \end{vmatrix}$  по одной из координат  $r$  или  $\theta$  и истокообразном представлении по другой. Будем разлагать в спектр  $L_r$  и истокообразно по  $L_\theta$ . Полученное разложение сходится значительно быстрее, чем разложение в спектр  $L_\theta$ . Окольный путь, которым шел Батсон <sup>(2)</sup>, был вызван отсутствием теории несамосопряженных операторов <sup>(3-5)</sup>. Оператор  $L_r$  несамосопряженный и сингулярный. Для нахождения его спектра можно воспользоваться методами <sup>(5)</sup>, однако мы введем вспомогательный оператор  $L'_r$  с теми же  $l_r^{(k)}$ , но с замененными краевыми условиями в особых точках  $r = 0$  и  $r = \infty$  на нулевые условия на сферах малого радиуса  $r = \rho$  для  $r = 0$  и большого радиуса

$r = R$  для  $r \rightarrow \infty$ . Оператор  $L_r'$  регулярный и действует в пространстве кусочно-непрерывных дифференцируемых функций. Спектр его состоит только из дискретных комплексных собственных значений  $\{\chi_j\}$ , определяемых уравнением

$$L_r' \begin{vmatrix} Y \\ Z \end{vmatrix} = \chi \begin{vmatrix} Y \\ Z \end{vmatrix}.$$

За исключением особых случаев собственные значения  $\chi_j$  простые. Условие ортогональности имеет вид:

$$\int_0^\infty Y_j(r) U_p(r) dr + \int_0^\infty Z_j(r) V_p(r) dr = \begin{cases} N_j, & j = p, \\ 0, & j \neq p, \end{cases} \quad (11)$$

где  $\begin{vmatrix} U_p \\ V_p \end{vmatrix}$  — собственные функции сопряженного оператора  $L_r''$ , определяемого из тождества Лагранжа<sup>(4)</sup>. Так как собственные значения  $\mu_j$  оператора  $L_r''$  равны  $\bar{\chi}_j$  (черта означает комплексную сопряженность), то нетрудно показать, что (11) приводится к виду

$$\int_0^\infty \frac{Y_j Y_p}{\varepsilon_{rr} r^2} dr + \int_0^\infty \frac{Z_j Z_p}{r^2} dr = \begin{cases} N_j, & j = p, \\ 0, & j \neq p; \end{cases} \quad (11')$$

величину  $N_j$  назовем нормирующим фактором.

В силу теоремы М. В. Келдыша<sup>(3)</sup> разложим решение (10) в виде

$$\begin{vmatrix} B \\ A \end{vmatrix} = \sum_{j=0}^\infty \begin{vmatrix} Y_j(r) \\ Z_j(r) \end{vmatrix} \Phi_j(\theta). \quad (12)$$

Для коэффициентов Фурье этого разложения в силу (10), (11) получим уравнение

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Phi_j}{d\theta} \right) + \chi_j \Phi_j = \frac{4\pi}{cN_j} \int_0^\infty \frac{I_r Y_j}{\varepsilon_{rr}} dr. \quad (13)$$

Представляя его решение истокообразно с помощью функции Грина, получим общее решение в виде

$$\begin{vmatrix} B \\ A \end{vmatrix} = -\frac{2\pi^2}{c} \sum_{j=0}^\infty \begin{vmatrix} Y_j \\ Z_j \end{vmatrix} \frac{1}{\sin(v_j \pi) N_j} \left\{ P_{v_j} [\cos(\pi - \theta)] \int_0^\pi I_j P_{v_j}(\cos \theta') \sin \theta' d\theta' + \right. \\ \left. + P_{v_j} [\cos \theta] \int_0^\pi I_j P_{v_j} \cos(\pi - \theta') \sin \theta' d\theta' \right\}, \quad (14)$$

где  $\chi_j = v_j(v_j + 1)$ , а для случая, когда поле возбуждается диполем Герца в точке  $\theta = 0$ ,  $r = b$ :

$$\begin{vmatrix} B \\ A \end{vmatrix} = -\frac{\pi P}{cb^2} \sum_{j=0}^\infty \begin{vmatrix} Y_j(r) \\ Z_j(r) \end{vmatrix} \frac{Y_j(b)}{N_j \sin v_j \pi} P_{v_j} [\cos(\pi - \theta)], \quad (14')$$

где  $P$  — электрический момент диполя Герца. Разложив  $P_{v_j}$  на сумму

$$\frac{1}{\pi i} \{L_{v_j}^{(1)} [\cos(\pi - \theta)] - L_{v_j}^{(2)} [\cos(\pi - \theta)]\}$$

и воспользовавшись асимптотическим представлением

$$L_{v_j}^{(1,2)} = Q_{v_j} \pm i \frac{\pi}{2} P_{v_j} \sim \sqrt{\frac{\pi}{2v_j \sin \theta}} e^{\pm i [v_j^* \theta + \pi/4]}, \quad v_j^* = v_j + \frac{1}{2},$$

получим для (14') приближенное выражение

$$\left| \frac{B}{A} \right| = \frac{2P}{cb^2} \sqrt{\frac{\pi}{2 \sin \theta}} \sum_{j=0}^{\infty} \left| \frac{Y_j(r)}{Z_j(r)} \right| \frac{Y_j(b) v_j^{1/2}}{N_j} \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} e^{i(n+1)2\pi v_j - i(v_j^* \theta + \pi/4)} + e^{i2\pi n v_j + i(v_j^* \theta + \pi/4)} \right\}, \quad (15)$$

где  $1/\sin v_j \pi$  разложено в ряд — геометрическую прогрессию.

Каждый член (15) является нормальной волной, бегущей вдоль слоев  $\|\epsilon\| = \text{const}$ , характеризуемой волновым числом  $\alpha_j$  и коэффициентом затухания  $\beta_j$ , которые определяются комплексным собственным значением  $\chi_j$  по формуле  $v_j^* = \alpha_j - i\beta_j = \sqrt{\chi_j + 1/4}$ , а также распределением амплитуд по фронту волны,  $\left| \frac{Y_j(r)}{Z_j(r)} \right|$ ;  $n$  указывает на число обходов волны вокруг сферы; волны с  $n \neq 0$  называют кругосветными эхо. Благодаря затуханию выделяются волны с  $n = 0$ , пришедшие в точку измерения  $\theta$  по кратчайшей дуге. Для этих волн электромагнитное поле выражается рядами Дирихле:

$$H_z = A_i \sum_{j=0}^{\infty} Y_j(r) B_j; \quad E_r = - \frac{A_i}{k_0 r} \sum_{j=0}^{\infty} v_j Y_j(r) B_j; \quad E_\theta = - \frac{A}{k_0} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{dY_j}{dr} B_j; \quad (16)$$

$$H_r = A_i \sum_{j=0}^{\infty} Z_j(r) B_j; \quad H_\theta = - \frac{A_i}{k_0 r} \sum_{j=0}^{\infty} v_j Z_j(r) B_j; \quad H_\phi = - \frac{A}{k_0} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{dZ_j}{dr} B_j,$$

$$\text{где } A = \frac{2P}{cb^2 r} \sqrt{\frac{\pi}{2 \sin \theta}} e^{-i\omega t}; \quad B_j = \frac{Y_j(b)}{N_j} v_j^{1/2} e^{i(v_j^* \theta + \pi/4)}.$$

4. Наибольший интерес представляет случай такого распределения  $\|\epsilon\|$  по  $r$ , когда интервалы  $(r_i, r_{i+1})$  с медленным изменением  $\|\epsilon\|$  чередуются с интервалами  $(r_{i+1}, r_{i+2})$ ,  $i = 0, 2, 4, 6, \dots$ , где  $\|\epsilon\|$  резко меняется на протяжении одной длины волны, что приводит к заметному отражению волн на границах интервалов  $(r_i, r_{i+1})$ . В этом случае спектр  $\chi_j$  оператора  $L_r'$  разделяется на ряд ветвей, каждая из которых связана с соответствующим интервалом  $(r_i, r_{i+1})$ . Формы нормальных волн  $|Y_j/Z_j|^{(i)}$  ветви  $\chi_j^{(i)}$  локализованы в интервале  $(r_i, r_{i+1})$ . Диполь, помещенный в интервале  $(r_i, r_{i+1})$ , создаст поле, которое будет распространяться вдоль  $\theta$ , оставаясь локализованным в пределах  $(r_i, r_{i+1})$ . Такое распространение характерно для волноводных каналов (<sup>1</sup>). Только первые типы волн  $\chi_j^{(i)}$  обладают малым затуханием, волны больших номеров  $j > N^{(i)}$ , для которых период пространственной модуляции  $|Y_j/Z_j|$  по фронту  $\theta = \text{const}$  меньше длины волны в данном волноводе  $(r_i, r_{i+1})$ , имеют большие  $\beta_j^{(i)}$ , и ряд (14') для приближенных расчетов поля можно оборвать на  $N^{(i)}$ . Фильтрация высоких типов волн в волноводных каналах обеспечивает быструю сходимость рядов (14').

При  $\rho \rightarrow 0$  и  $R \rightarrow \infty$  дискретные  $\chi_j^{(i)}$  ветвей  $i = 1, 2, \dots$  оператора  $L_r'$  непрерывно переходят в соответствующие  $\chi_j^{(i)}$  оператора  $L_r$ . Лишь на одной из ветвей  $i = 0$ , связанной с особенностью в точке  $r = 0$ ,  $\chi_j^{(0)}$  сближаются, превращаясь в пределе в сплошной спектр, а соответствующая ей сумма (14') — в интеграл по  $d\chi$ , который описывает волны, пронизывающие центральную часть среды. Если последняя обладает потерями, то такими волнами можно пренебречь.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
5 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. Е. Краеушккин, Докторская диссертация, Изд. МГУ, 1945; Метод нормальных волн в применении к проблеме дальних связей, Изд. МГУ, 1947; ДАН, 56, № 7, 687 (1947); ЖТФ, 18, в. 4, 431 (1948). <sup>2</sup> G. N. Watson, Proc. Roy. Soc., 95a, 83 (1918); 95, 546 (1919). <sup>3</sup> М. В. Келдыш, ДАН, 77, 11 (1951). <sup>4</sup> М. А. Наймарк, Линейные дифференциальные операторы, М., 1954; Тр. Моск. матем. общ., 2, 3 (1953). <sup>5</sup> В. А. Марченко, Матем. сборн., 52, в. 2, 739 (1960).



МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Д. В. ШАРИКАДЗЕ

**ДВИЖЕНИЕ СРЕДЫ С КОНЕЧНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ  
ПРИ НАЛИЧИИ ПЛОСКОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 4 II 1961)

При изучении течения электропроводной среды между твердыми границами предполагалось, что все параметры, характеризующие течение среды, неизменны в направлении потока <sup>(1, 2)</sup>. Как было показано в <sup>(3, 4)</sup>, можно найти такие плоские магнитные поля вида  $\mathbf{H} = [a(y) - bx] \mathbf{i} + (by + b_0) \mathbf{j}$ , при которых возможно движение среды со скоростью  $v_x = u(y)$ ,  $v_y = v_z = 0$ . При этом было получено новое точное решение уравнений магнитной гидродинамики: Лином — на основе формальных требований к структуре векторов  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\nabla p'$ , а Регирером — для установившегося течения вязкой несжимаемой проводящей среды.

В настоящей работе отыскиваются такие магнитные поля, при которых возможны: 1) неустановившиеся течения сжимаемой проводящей среды; 2) установившееся течение сжимаемой проводящей среды; 3) неустановившиеся течения вязкой несжимаемой проводящей среды; 4) неустановившиеся течение вязкой сжимаемой проводящей среды.

В третьем случае при установившемся течении получаются результаты Регирера. Аналогично работам <sup>(3, 4)</sup>, полученные решения будут новыми точными решениями магнитной гидродинамики.

Уравнения магнитной гидродинамики, когда течение среды с плотностью  $\rho = \rho(x, y, t)$  происходит вдоль оси  $Ox$  со скоростью  $v_x = u(y, t)$ ,  $v_y = v_z = 0$  и при наличии пока неопределенного плоского магнитного поля с компонентами  $H_x(x, y, t)$ ,  $H_y(x, y, t)$ , будут иметь вид:

$$\frac{\partial h_x}{\partial x} + \frac{\partial h_y}{\partial y} = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial h_x}{\partial t} + u \frac{\partial h_x}{\partial x} = h_y \frac{\partial u}{\partial y} + \lambda \Delta h_x; \quad (3)$$

$$\frac{\partial h_y}{\partial t} + u \frac{\partial h_y}{\partial x} = \lambda \Delta h_y; \quad (4)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{\partial p'}{\partial x} + \left( h_x \frac{\partial h_x}{\partial x} + h_y \frac{\partial h_x}{\partial y} \right) + \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}; \quad (5)$$

$$\frac{\partial p'}{\partial y} = \left( h_x \frac{\partial h_y}{\partial x} + h_y \frac{\partial h_y}{\partial y} \right), \quad (6)$$

где  $p' = p + h^2/2$  — полное давление среды;  $\lambda = c^2/4\pi\sigma$  — магнитная вязкость;  $\mathbf{h} = \mathbf{H}/\sqrt{4\pi}$ .

Вводя вектор-потенциал  $\mathbf{A}$  и подставляя в (1) — (6) значения  $h_x = -\partial A/\partial y$ ,  $h_y = \partial A/\partial x$ , после простых преобразований получим

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0; \quad (7)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + u \frac{\partial A}{\partial x} = \lambda \Delta A + E(t); \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \rho \frac{\partial u}{\partial t} \right) = \frac{D(\Delta A, A)}{D(x, y)} + \eta \frac{\partial^3 u}{\partial y^3}, \quad (9)$$

где  $E(t)$  пропорциональна  $z$ -компоненте вектора электрического поля и в общем случае отлична от нуля, в последующем ее будем считать заданной;  $D(\Delta A, A)/D(x, y)$  — якобиан.

1. Если среда невязкая, то  $\eta = 0$  и из (7) сразу получаем, что плотность — произвольная функция  $\rho = F(z)$ , где  $z = x - \int_0^t u(y, \tau) d\tau$ . Полагая, что  $\rho = \alpha z = \alpha \left( x - \int_0^t u(y, \tau) d\tau \right)$ ,  $\alpha = \text{const}$ , из (9) после дифференцирования по  $x$  и учитывая, что  $\partial u / \partial x = 0$ , будем иметь

$$\alpha \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{D(\Delta A, A)}{D(x, y)}, \quad (10)$$

и так как левая часть (10) не зависит от  $x$ , то

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \frac{D(\Delta A, A)}{D(x, y)} = 0,$$

а из (8)

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\lambda \Delta A - \partial A / \partial t + E(t)}{\partial A / \partial x} \right) = 0.$$

Для определения  $A$  получены два уравнения, которым удовлетворяет значение

$$A = -x\varphi(y, t) + f(y, t), \quad (11)$$

где  $\varphi$  и  $f$  определяются из совместной системы двух уравнений.

Других решений  $A$  наверно не существует, так как только (11) обеспечивает независимость коэффициентов выражений (10) от  $x$  при подстановке значения  $\Delta A$  из (8).

Подставляя (11) в (10), получим уравнения для определения  $u, \varphi, f$ :

$$\lambda \alpha \frac{\partial^2 u}{\partial y \partial t} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \varphi \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y^3}; \quad (12)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0; \quad (13)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = u\varphi + E(t). \quad (14)$$

Решая граничную задачу для уравнения теплопроводности, можем из (13) найти  $\varphi$ , а затем  $u$  и  $f$ .  $h$  определяется из

$$h_x = \frac{\partial A}{\partial x} = -x \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial y}, \quad h_y = -\frac{\partial A}{\partial x} = \varphi(y, t).$$

2. Для установившегося течения сжимаемой среды получаются следующие уравнения:

$$u \frac{\partial A}{\partial x} = \lambda \Delta A + E,$$

$$\frac{D(\Delta A, A)}{D(x, y)} = 0.$$

Отсюда

$$A = x\varphi(y) + f(y),$$

а решения  $\varphi, f, u$  получаем в виде

$$\varphi = ay + b,$$

$$f = \frac{c}{2} y^2 + my + n,$$

$$u = \frac{\lambda c + E}{ay + b},$$

где  $a, b, c, m, n$  — постоянные.

3. В случае нестационарного течения вязкой проводящей жидкости при  $\rho = \text{const}$ , вводя  $\mathbf{h} = \mathbf{H}/\sqrt{4\pi\rho}$ , из (7)–(9) получаем

$$\frac{\partial A}{\partial t} + u \frac{\partial A}{\partial x} = \lambda \Delta A + E(t); \quad (15)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y \partial t} = \frac{D(\Delta A, A)}{D(x, y)} + v \frac{\partial^3 u}{\partial y^3}. \quad (16)$$

Учитывая, что  $\partial u / \partial x = 0$ , из (15) и (16) имеем

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[ \frac{\lambda \Delta A - \partial A / \partial t + E(t)}{\partial A / \partial x} \right] = 0,$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{D(\Delta A, A)}{D(x, y)} = 0.$$

Отсюда для  $A$  и  $\varphi$  получаем выражения

$$A = -x\varphi(y) + f(y, t),$$

$$\varphi = ay + b,$$

$f$  и  $u$  удовлетворяют уравнениям

$$\lambda \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \frac{\partial f}{\partial t} = -(ay + b)u - E(t); \quad (17)$$

$$v \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \frac{\partial u}{\partial t} = (ay + b) \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - a \frac{\partial f}{\partial y} - B(t). \quad (18)$$

4. Для вязкой сжимаемой проводящей среды из (7)–(9) имеем

$$A = -x\varphi(y, t) + f(y, t),$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0,$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \lambda \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = u\varphi + E(t),$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\eta}{\lambda \alpha} \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) = \frac{1}{\lambda \alpha} \left( \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \varphi \frac{\partial^3 \varphi}{\partial y^3} \right).$$

Развивая аналогичные методы, применявшиеся в работах <sup>(5, 6)</sup>, решение нестационарных задач можно привести к интегральным уравнениям, решаемым последовательными приближениями. В некоторых случаях с помощью операционного исчисления можно получить решения в более компактном виде.

Тбилисский государственный университет  
им. И. В. Сталина

Поступило  
3 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Hartmann, I Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Math.-fys. Medd., **15**, № 6 (1937).  
<sup>2</sup> B. Lehnert, Ark. f. fys., **5**, № 1–2 (1952). <sup>3</sup> C. C. Lin, Arch. Ration. Mech. and  
 al., **1**, № 5 (1958). <sup>4</sup> С. А. Регирер, Прикл. матем. и мех., **24**, в. 2, 383 (1960).  
<sup>5</sup> И. Е. Долидзе, ДАН, **117**, № 3 (1957). <sup>6</sup> Н. П. Джорбенадзе, Д. В. Ша-  
 кадзе, ДАН, **133**, № 2 (1960).



Э. И. АДІРОВИЧ и В. М. ФРИДКІН

# ЗАКОН ВЗАИМОЗАМЕСТИМОСТИ И КВАЗИСТАЦИОНАРНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОТОЭЛЕКТРЕТАХ

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 9 II 1961)

1. Закон взаимозаместимости (з. в.) для фотоэлектретов может быть сформулирован как утверждение о том, что объемный заряд, образующийся (при поляризации) или стекающий (при деполяризации) вследствие освещения кристалла в электрическом поле, зависит только от экспозиции  $z = I t$  и не от интенсивности света  $I$  и времени освещения  $t$  в отдельности:

$$Q = \int \rho(x, t) dx = Q(z). \quad (1)$$

Здесь интеграл распространен на приповерхностный слой, в котором плотность объемного заряда  $\rho \neq 0$ . Исследованию з. в. в электрофотографии посвящен ряд работ (1-9), однако теоретически вопрос об условиях выполнения з. в. в фотоэлектретах остается нерешенным.

Необходимые условия были получены в виде следующих неравенств (3, 4):

$$n \ll |P - N|; \quad \frac{\partial n}{\partial t} \ll \left| \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{\partial N}{\partial t} \right| \quad (0 \leq x \leq l). \quad (2)$$

Употребляются следующие обозначения:  $n$ ,  $N$ ,  $P$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  — соответственно, концентрация электронов проводимости, электронов на уровнях прилипания, дырок на уровнях активатора, центров активатора, центров прилипания (см. рис. 1);  $l$  — толщина кристалла в направлении  $x$ , в котором приложено поле и производится освещение;  $\kappa$  — диэлектрическая проницаемость;  $\epsilon_i$  — энергия связи электрона на локальном уровне  $i$ -го типа.

Необходимые и достаточные условия были определены только для случая больших времен экспозиции, слабого возбуждения доноров и слабого заполнения акцепторов (10). Оказалось, что они выражаются неравенством

$$n(x, t) \ll N(x, t) \quad (0 \leq x \leq l). \quad (3)$$

Соотношения (2) и (3) представляют собой различные формы условия квазистационарности концентрации подвижных носителей заряда (11). В настоящей статье проводится общее рассмотрение вопроса о необходимости и достаточных условиях выполнения з. в. в фотоэлектретах и о связи з. в. с квазистационарностью кинетики электронных процессов.

2. Рассмотрим кристалл, для которого энергетический спектр и схемы электронных переходов изображены на рис. 1. Кинетика электронных процессов при освещении кристалла во внешнем поле  $E$  описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} &= 0; & \frac{\partial N}{\partial t} &= -k_2 N + \beta n (M_2 - N); \\ \frac{\partial E}{\partial x} &= \frac{4\pi}{\kappa} \rho; & \frac{\partial P}{\partial t} &= k_1 (M_1 - P) - \alpha n P; \\ q\mu_n E + qD \frac{\partial n}{\partial x} &= j; & \frac{1}{q} \rho &= P - N - n, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $k_1 = k_1(T, I)$ ;  $k_2 = k_2(T, I)$ .

Соответствующие граничные условия имеют вид

$$j(0, t) = 0; \quad E(0, t) = E_1/\kappa; \quad j(l, t) = 0; \quad E(l, t) = E_1/\kappa. \quad (5)$$

Случаю образования фотоэлектрета (поляризации) соответствуют нулевые начальные условия

$$n(x, 0) = N(x, 0) = P(x, 0) = j(x, 0) = \rho(x, 0) = E(x, 0) - E_1/\kappa = 0. \quad (6)$$

При деполяризации начальными условиями служит стационарное решение задачи о распределении концентраций, заряда и поля в фотоэлектрете <sup>(10)</sup>.

Перейдем от переменных  $x, t$  к переменным  $x, z$  ( $z = It$ ). Без ограничения общности можно представить функции  $n$  и  $j$ , а также вероятности переходов  $k_1$  и  $k_2$  в следующем виде:

$$n = In_g; \quad j = Ij_g; \quad k_1 = s_1 I; \quad k_2 = s_2 I. \quad (7)$$

Здесь  $n_g$  и  $j_g$  — новые неизвестные функции  $x, z$ , а, возможно, и параметра  $I$ ; коэффициенты  $s_1$  и  $s_2$  в общем случае могут зависеть от температуры и от интенсивности света.

После введения новых переменных система уравнений (4) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial z} + \frac{\partial j_g}{\partial x} &= 0; \quad \frac{\partial N}{\partial z} = -s_2 N + \beta n_g (M_2 - N); \\ \frac{\partial E}{\partial x} &= \frac{4\pi}{\kappa} \rho; \quad \frac{\partial P}{\partial z} = s_1 (M_1 - P) - \alpha n_g P; \\ q\mu n_g E + qD \frac{\partial n_g}{\partial x} &= j_g; \quad \frac{1}{q} \rho = P - N - In_g. \end{aligned} \quad (8)$$

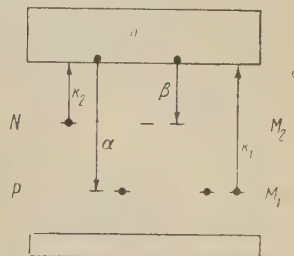


Рис. 1

Если: 1) для всех типов локальных уровней скорости термической генерации свободных носителей заряда пренебрежимо малы по сравнению со скоростями оптической генерации ( $s_1 = \text{const}$ ,  $s_2 = \text{const}$ ) и 2) в последнем уравнении системы (8) можно пренебречь членом  $In_g$ , то система уравнений (8), а также граничные и начальные условия не содержат  $I$ . Следовательно, при этих и только при этих условиях выполняется з. в.:

$$Q \equiv \int \rho dx \approx q \int [P(x, z) - N(x, z)] dx = Q(z). \quad (9)$$

3. Замечая, что вероятности термического выброса электронов  $k_1^{\text{терм}}$  и  $k_2^{\text{терм}}$  связаны с вероятностями захвата  $\alpha$  и  $\beta$  формулами <sup>(11)</sup>

$$k_1^{\text{терм}} = \alpha \cdot 2 \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_1/kT}, \quad k_2^{\text{терм}} = \beta \cdot 2 \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_2/kT}, \quad (10)$$

приходим к неравенствам

$$I \gg 2 \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_1/kT} \frac{\alpha}{s_1}, \quad I \gg 2 \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_2/kT} \frac{\beta}{s_2}, \quad (11)$$

при выполнении которых осуществляется первое из полученных выше условий з. в.

4. Из системы (4), (5) и (6) следует, что при малых  $t$  ток  $j$  и концентрации  $N$ ,  $P$  и  $n$  являются величинами первого порядка малости, а  $\rho$  и  $\Delta E = E - E_1/\kappa$  — величинами второго порядка малости. В линейном приближении система (4) распадается на две, причем три последних

уравнения принимают вид

$$\frac{\partial N}{\partial t} + k_2 N - \beta M_2 n = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial t} + k_1 P = k_1 M, \quad P - N - n = 0 \quad (12)$$

и могут быть решены независимо от остальных. При  $t \ll 1/k_1$ ,

$$P \approx k_1 M_1 t,$$

$$N \approx \frac{k_1 M_1 \beta M_2}{\beta M_2 + k_2 - k_1} t - \frac{k_1 M_1 \beta M_2}{(\beta M_2 + k_2)(\beta M_2 + k_2 - k_1)} [1 - e^{-(\beta M_2 + k_2)t}], \quad (13)$$

$$n \approx \frac{k_1 (k_2 - k_1) M_1}{\beta M_2 + k_2 - k_1} t + \frac{k_1 M_1 \beta M_2}{(\beta M_2 + k_2)(\beta M_2 + k_2 - k_1)} [1 - e^{-(\beta M_2 + k_2)t}].$$

Если  $t \leq \frac{1}{\beta M_2 + k_2}$ , то  $n \approx P \gg N$ , и поэтому пренебрежение членом  $In_g$  в последнем уравнении системы (8) недопустимо.

$$\text{При } \frac{1}{\beta M_2 + k_2} \ll t \ll \frac{1}{k_1}$$

$$\frac{n}{N} \approx \frac{1}{(\beta M_2 + k_2)t} + \frac{k_2 - k_1}{\beta M_2}. \quad (14)$$

Если  $k_1 \ll \beta M_2$ ,  $k_2 \ll \beta M_2$ , то при  $t \sim 10/\beta M_2$  возникает квазистационарный режим  $n \ll N$ . Это неравенство сохраняется при всех  $t \geq 10/\beta M_2$ , если характеристическое время  $\tau = 1/\beta M_2$  гораздо меньше не только  $1/k_1$  и  $1/k_2$ , но и времени максвелловой релаксации  $\tau_m = \kappa/4\pi q \mu n_{\text{KB}}$ , где  $n_{\text{KB}} \sim k_1 M_1 / \beta M_2$ . Следовательно, если выполнены неравенства

$$I \ll \frac{\beta M_2}{s_1}, \quad I \ll \frac{\beta M_2}{s_2}, \quad I \ll \frac{\kappa (\beta M_2)^2}{4\pi q \mu s_1 M_1}, \quad (15)$$

то при  $t \gg \tau$  можно пренебречь  $n$  и считать  $\rho = q(P - N)$  всюду, кроме квазинейтральной области в глубине кристалла, где  $P \approx N$ . Так как в этой области  $\rho \approx 0$ , то она не дает заметного вклада в объемный заряд.

Выберем теперь состояние кристалла при  $t = \tilde{t} \equiv 10\tau$  в качестве начальных условий системы кинетических уравнений (8). При  $t \geq \tilde{t}$  интенсивность  $I$  входит в эту систему уравнений только через экспозицию  $z$ .

Поскольку граничные условия (5) также не зависят от  $I$ , отклонения от з. в. могут быть обусловлены только начальными условиями, т. е. значениями  $N$ ,  $P$ ,  $n_g$ ,  $\rho$ ,  $j_g$  и  $\Delta E$  при  $t = \tilde{t}$ , если эти значения зависят явно от  $I$ . Однако, согласно (13), величины

$$N(x, \tilde{t}) = s_1 M_1 \tilde{z}, \quad P(x, \tilde{t}) \approx s_1 M_1 \tilde{z}, \quad n_g(x, \tilde{t}) \approx \frac{s_1}{\beta M_2}, \quad j_g(x, \tilde{t}) \approx \frac{q \mu s_1 E_1}{\beta M_2 \kappa},$$

$$\Delta E(x, \tilde{t}) \approx 0, \quad \rho(x, \tilde{t}) \approx 0, \quad (16)$$

не зависят от  $I$  при данном значении  $\tilde{z} = I\tilde{t}$ .

Образование объемного заряда и появление координатной зависимости решения обусловлены в фотоэлектрете эффектами вблизи поверхностей  $x = 0$  и  $x = l$ . Характеристическим временем для этих эффектов является время максвелловой релаксации  $\tau_m = \kappa/4\pi q \mu n_{\text{KB}}$ , где  $n_{\text{KB}} = k_1 M_1 / \beta M_2$ . При  $\tau_m / \tau \gg 1$  искажения начальных условий приповерхностными эффектами малы\*. Поэтому можно пренебречь вкладом этих эффектов в решение и считать, что в момент времени  $\tilde{t}$  сохраняются начальные условия (16), не зависящие явно от  $I$ . Но в таком случае при всех  $t > \tilde{t}$  зависимость от  $I$  будет входить в решение только через экспозицию  $z = It$ , т. е. будет выполнен з. в.

\* Оценка мажорантных выражений  $\rho = qP(t)$  и  $Q = qP(t) \mu E_1 l / \kappa$  при  $t = \tilde{t}$  показывает, что  $\rho \leq 10^{-11}$  кул/см<sup>3</sup>,  $Q \leq 10^{-14}$  кул/см<sup>2</sup>.

Таким образом доказано, что необходимые и достаточные условия выполнения з. в. при поляризации фотоэлектрета выражаются неравенствами (11) и (15), связывающими интенсивность света с микропараметрами кристалла.

Аналогично доказывается, что те же условия выполнения з. в. справедливы для процесса деполяризации фотоэлектрета при освещении.

5. Поскольку при выполнении и только при выполнении неравенств (15) в кристалле создается квазистационарная концентрация подвижных носителей заряда, другим равноценным математическим выражением необходимых и достаточных условий з. в. в фотоэлектретах являются неравенства (11) и условия квазистационарности в форме

$$n(x, t) \ll N(x, t), \quad \frac{\partial n(x, t)}{\partial t} \ll \frac{\partial N(x, t)}{\partial t} \quad \left(0 \leq x \leq l; t > \frac{10}{\beta M_2}\right). \quad (17)$$

6. Из приведенного выше рассмотрения следует, что при выполнении з. в. необходимо должна иметь место следующая зависимость плотности тока от интенсивности света

$$j(x, t) = j_g(x, z) I. \quad (18)$$

Поэтому проверка соотношения (18) может служить методом индикации отклонений от з. в.; если экспериментально определяемое отношение  $j/I$  зависит от  $I$  при данном  $z$ , то это однозначно указывает на нарушение з. в.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
25 I 1961

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. М. Фридкин, А. И. Делова и др., Журн. научн. и прикладн. фотограф. и кинематограф., 2, 286 (1957).
- <sup>2</sup> В. М. Фридкин, ДАН, 121, 627 (1958).
- <sup>3</sup> Б. М. Головин, Н. Г. Кашукеев, В. М. Фридкин, ДАН, 128, 63 (1959).
- <sup>4</sup> В. М. Фридкин, И. С. Желудев, Фотоэлектреты и электрофотографический процесс, Изд. АН СССР, 1960.
- <sup>5</sup> К. С. Ляликов, О. Г. Попова, Сборн. Электрофотография и магнитография, Вильнюс, 1959, стр. 17.
- <sup>6</sup> Ю. К. Вишакас, И. И. Жилевич и др., Сборн. Электрофотография и магнитография, Вильнюс, 1959, стр. 211.
- <sup>7</sup> С. Г. Гренишин, П. М. Подвигалкин, Оптико-мех. пром., 5, 26 (1959).
- <sup>8</sup> J. Kosteles, J. Appl. Phys., 31, 441 (1960).
- <sup>9</sup> V. M. Fridkin, J. Opt. Soc. Am., 50, 545 (1960).
- <sup>10</sup> Э. И. Адирович, ДАН, 137, № 6, 1335 (1961).
- <sup>11</sup> Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, 1951, гл. IV.



В. А. МОЛЧАНОВ, В. Г. ТЕЛЬКОВСКИЙ и В. М. ЧИЧЕРОВ

# УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАСПЫЛЕННЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МОНОКРИСТАЛЛА ИОННЫМ ПУЧКОМ

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 4 III 1961)

При катодном распылении монокристаллов имеет место преимущественный выход атомов вдоль некоторых кристаллографических осей мишени, и распыленное вещество образует на коллекторе характерный узор («пятна Венера»), вид которого зависит как от типа и ориентировки кристалла, так

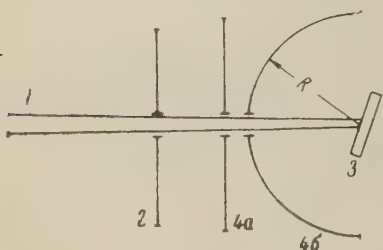


Рис. 1

и от энергии ионов. Это явление было исследовано Венером<sup>(1, 2)</sup> и вслед за ним другими авторами<sup>(3-5)</sup>. Угловое распределение распыленного вещества изучалось лишь в работе<sup>(5)</sup>. Авторы работы<sup>(5)</sup> на основании косвенных измерений сделали вывод о том, что это распределение в пределах каждого пятна Венера подчиняется закону косинуса. Между тем, в работе<sup>(8)</sup> показано, что другая величина, характеризующая распыление, — коэффициент распыления монокристаллов — обнаруживает значитель-

но более сильную угловую зависимость. Вследствие этого представляло интерес произвести прямое измерение пространственного распределения частиц, покидающих мишень при облучении ее ионным пучком. Основные результаты работы приводятся ниже.

Опыты производились на установке, описанной в<sup>(7)</sup>. Ионный пучок 1 (см. рис. 1) проходил через диафрагму 2 и падал на кристалл 3. Коллектором служила подложка от рентгеновской пленки, закрепленная на медной пластинке — плоской (4а) или изогнутой (4б). Расстояние  $R$  от кристалла до коллектора в разных опытах было различно, однако оно всегда на порядок превышало размер  $d$  облучаемой поверхности кристалла. Остальные условия эксперимента были те же, что и в работах<sup>(6, 8)</sup>.

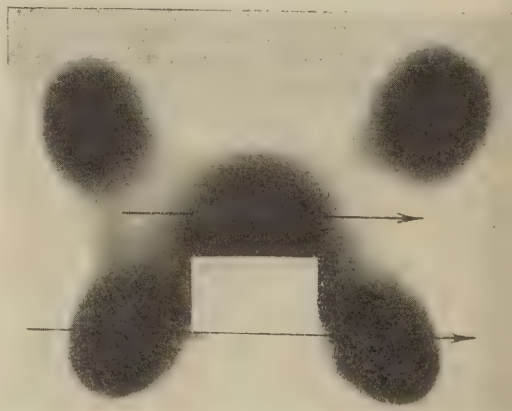


Рис. 2

На рис. 2 приведена типичная картина осадка на коллекторе, полученная при облучении грани (100) монокристалла меди пучком аргона энергии 27 кэВ. Четыре симметричных пятна соответствуют кристаллографическим осям [110], пятно в середине [100]. Стрелками указаны направления, вдоль которых производилось фотометрирование осадка.

Результаты фотометрирования приведены на рис. 3 и 4. По оси  $x$  отложен угол вылета частиц, по оси  $y$  — почернение  $S$  <sup>(9)</sup>, пропорционально толщине слоя осадка. Различные кривые соответствуют разным значениям  $R$ ,  $d$  и угла падения  $\alpha$  ионного пучка на кристалл. Как видно из приведенных микрофотограмм, значительная часть атомов, покидающих мишень, заключена в узких конусах, оси которых совпадают с основными кристаллографическими осями мишени. Угловая полуширина соответствующих рас-



Рис. 3

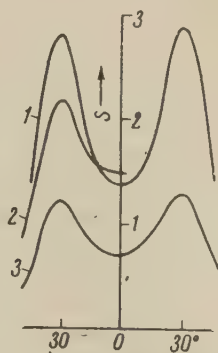


Рис. 4

Рис. 3. 1 —  $d = 5$  мм,  $R = 55$  мм,  $\alpha = 28^\circ$ ; 2 —  $d = 5$  мм,  $R = 55$  мм,  $\alpha = 52^\circ$ ; 3 —  $d = 4$  мм,  $R = 40$  мм,  $\alpha = 20^\circ$ ; 4 — угловая зависимость коэффициента распыления  $K$  грани (100) монокристалла меди (из работы <sup>(8)</sup>)

Рис. 4. 1 —  $d = 5$  мм,  $R = 55$  мм,  $\alpha = 54^\circ$ ; 2 —  $d = 4$  мм,  $R = 40$  мм,  $\alpha = 20^\circ$ ; 3 —  $d = 8$  мм,  $R = 95$  мм,  $\alpha = 35^\circ$

пределений порядка  $20^\circ$ . К сожалению, более точно определить эту величину нельзя из-за асимметрии фона, окружающего пятна.

Следует отметить, что «интенсивность» пятен Венера, соответствующих эквивалентным кристаллографическим осям мишени, существенно зависит от углов, составляемых этими осями с плоскостью среза кристалла. В том случае, когда плоскость среза кристалла не является его основной кристаллографической плоскостью, более «интенсивные» пятна появляются в направлениях, составляющих меньшие углы с нормалью к плоскости среза.

Авторы выражают благодарность И. А. Шах-Меликовой за помощь в проведении эксперимента.

Научно-исследовательский институт  
ядерной физики

Поступило  
28 II 1961

Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> G. K. Wehner, Phys. Rev., **102**, 690 (1956). <sup>2</sup> G. K. Wehner, G. S. Anderson, J. Appl. Phys., **31**, 2305 (1960). <sup>3</sup> В. Е. Юрасова, ЖТФ, **28**, 1966 (1958). <sup>4</sup> М. Коэдям, А. Ноогендоорп, Physica, **26**, 351 (1960). <sup>5</sup> В. Е. Юрасова, И. В. Плешивцев, И. В. Орфанов, ЖЭТФ, **37**, 966 (1959). <sup>6</sup> В. А. Молчанов, В. Г. Тельковский, ДАН, **136**, 801 (1961). <sup>7</sup> В. А. Молчанов, В. Г. Тельковский, Вестн. Моск. унив., № 1 (1961). <sup>8</sup> В. А. Молчанов, В. Г. Тельковский, В. М. Чичеров, ДАН, **137**, № 1 (1961). <sup>9</sup> С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, М., 1946.

Л. И. КОГАН и Р. И. ЭНТИН

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДА В АЛЬФА-ФАЗЕ ПРИ ПРОМЕЖУТОЧНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ АУСТЕНИТА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 30 XI 1960)

Экспериментальные исследования, выполненные в последние годы (<sup>1-4</sup>) показали, что превращение аустенита в средней области состоит из процессов диффузионного перераспределения углерода в аустените и мартенситного перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Возникновение участков аустенита с пониженной концентрацией углерода обуславливает возможность мартенситного перехода  $\gamma \rightarrow \alpha$  при температурах средней области выше точки  $M_n$ . Было показано, что перераспределение углерода в аустените является необходимой предпосылкой возникновения и роста кристаллов  $\alpha$ -фазы (<sup>2</sup>). Казалось вероятным, что чем выше температура превращения аустенита в средней области, тем более понижается содержание углерода в участках аустенита, превращающихся затем в  $\alpha$ -фазу. С этим предположением согласуется тот факт, что чем выше температура превращения аустенита в средней области, тем выше наблюдающаяся степень перераспределения углерода в аустените при одинаковой степени превращения (<sup>3, 4</sup>).

Определение концентрации углерода в  $\alpha$ -фазе, возникающей при промежуточном превращении, показало, что уже в момент образования концентрации углерода в  $\alpha$ -фазе ниже, чем среднее содержание углерода в стали (<sup>2</sup>). Применявшийся метод состоял в измерении ширины интерференционной  $\alpha$ -фазы после охлаждения образцов до комнатной температуры. Превращение при температурах верхней части средней области протекает не до конца, и при охлаждении образца до комнатной температуры в структуре возникает мартенсит, интерференционные линии которого накладываются на линии  $\alpha$ -фазы. В связи с этим метод не позволил выявить зависимость концентрации углерода в  $\alpha$ -фазе от температуры превращения в средней области. Поэтому было проведено рентгеновское исследование  $\alpha$ -фазы непосредственно при температурах превращения. Для этой цели была использована камера, специально спроектированная и изготовленная для высокотемпературной рентгеносъемки (<sup>5</sup>).

Возникающая при промежуточном превращении мартенситная  $\alpha$ -фаза может сразу же отпускаться, и содержание углерода в ней будет понижаться. Поэтому для исследования была выбрана малоуглеродистая сталь (0,23% C), легированная 2,1% Si, 3% Mn, 1,8% Ni, 1,8% Cr и 1,5% V, как и в работе (<sup>2</sup>). Специальные опыты показали, что мартенсит этой стали при отпуске до 400 — 450° не распадается (ширина интерференционных линий  $\alpha$ -фазы не меняется по сравнению с закаленным состоянием). Исключение процессов отпуска позволило непосредственно определить концентрацию углерода в  $\alpha$ -фазе, образовавшейся при промежуточном превращении. Концентрация углерода в  $\alpha$ -фазе оценивалась по ширине интерференционной линии (211). Съемка проводилась в хромовом излучении.

Образцы нагревались в камере проходящим по образцу током до температуры 1150°, выдерживались при этой температуре 5 мин., а затем (при выключенном токе) охлаждались до температуры изотермы. Температуры



образца в процессе изотермической выдержки поддерживалась проходящим через образец током с точностью  $\pm 5^\circ$ . После окончания превращения аустенита (время устанавливалось по магнитометрическим данным) температура образца повышалась до  $300^\circ$  и проводилась рентгено съемка. Так как при этой температуре углерод из  $\alpha$ -фазы не выделяется и не происходит дополнительного превращения аустенита, эта температура была удобной для сравнения ширины линии  $\alpha$ -фазы в одинаковых температурных условиях.

Для определения концентрации углерода в  $\alpha$ -фазе по ширине интерференций (построения градуировочной кривой) были исследованы закаленные образцы сталей с таким же легированием и содержанием углерода от 0,05 до 0,25%. Рентгено съемка этих сталей проводилась при температуре

Т а б л и ц а 1

Обработка	Т-ра Съемки, $^\circ\text{C}$	Ширина линии (211)		C, %
		мм	$\rho \cdot 10^{-3}$	
$1150^\circ \rightarrow 300^\circ, 30 \text{ мин.}$	300	3,0	47,5	0,1
$1150^\circ \rightarrow 250^\circ, 30 \text{ мин.}$	300	3,7	58,5	0,16
$1150^\circ \rightarrow 200^\circ, 30 \text{ мин.}$	300	4,1	65,0	0,20
$1150^\circ \rightarrow 150^\circ, 30 \text{ мин.}$	300	4,1	65,0	0,20
$1150^\circ \rightarrow 10\% \text{ NaOH}$	300	4,5	71,0	0,23

$300^\circ$ . По найденной зависимости ширины линии от концентрации углерода в твердом растворе определялось содержание углерода в  $\alpha$ -фазе, образовавшейся при различных температурах средней области в исследуемой стали.

В табл. 1 показаны значения ширины линии (211) и примерная концентрация углерода в  $\alpha$ -фазе после превращения при разных температурах средней области и после закалки.

Содержание углерода в  $\alpha$ -фазе, образовавшейся в процессе промежуточного превращения, равно примерно 0,1% при  $300^\circ$ , 0,16% при  $250^\circ$  и 0,2% при  $200$  и  $150^\circ$  при концентрации углерода в стали 0,23%. Таким образом,  $\alpha$ -фаза, образующаяся при промежуточном превращении, уже в момент образования содержит углерода меньше среднего его содержания в стали.

Концентрация углерода в  $\alpha$ -фазе тем ниже, чем выше температура превращения. Эти данные согласуются с представлением о том, что чем выше температура превращения аустенита в средней области, тем более низкую концентрацию углерода должны иметь участки аустенита для протекания в них мартенситного  $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращения.

Институт металловедения и физики металлов  
Центрального научно-исследовательского  
института черной металлургии  
им. И. П. Бардина

Поступило  
29 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. И. Коган, Р. И. Энтин, Изв. АН СССР, ОТН, № 1 (1955). <sup>2</sup> Л. И. Коган, Р. И. Энтин, Изв. АН СССР, ОТН, № 6 (1958). <sup>3</sup> Л. И. Коган, Р. И. Энтин, Проблемы металловед. и физ. мет., № 5 (1958). <sup>4</sup> Л. И. Коган, Р. И. Энтин, Физ. мет. и металловед., 4, в. 2 (1957). <sup>5</sup> Э. З. Каминский, Л. И. Коган, Зав. лаб., 27, № 6 (1961).





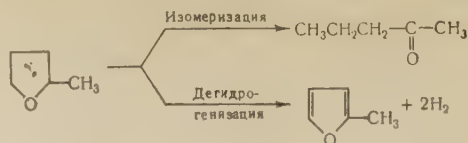
И. Ф. БЕЛЬСКИЙ, член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН  
и Р. А. КАРАХАНОВ

## О РЕАКЦИЯХ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНОВОГО ЦИКЛА

Одной из проблем в области дегидрогенизационного катализа является исследование возможности дегидрогенизации пятичленных гетероциклов — пирролидина, тиофана и тетрагидрофурана — в соответствующие ненасыщенные гетероциклы.

В работах Зелинского и Юрьева (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) было показано, что пирролидин и тиофан способны дегидрироваться на платине и палладии в паровой фазе соответственно в пиррол и тиофен. Неожиданным оказалось поведение тетрагидрофурана. Попытка осуществить дегидрогенизацию его в паровой фазе на платиновом катализаторе оказалась безрезультатной (<sup>3</sup>). Трудно было найти объяснение такому резко различному отношению к реакции дегидрогенизации пирролидина и тиофана, с одной стороны, и тетрагидрофурана — с другой. До самого последнего времени не было экспериментальных данных, которые могли бы дать основание для объяснения этого интересного факта. В 1958 г. была открыта реакция изомеризации тетрагидрофуранов в алифатические карбонильные соединения (<sup>4</sup>). Это открытие имело прямое отношение к реакции дегидрогенизации тетрагидрофуранового цикла. Легкость, с какой последний изомеризуется на платине в карбонильные соединения уже при 230—250°, показывает, почему на этом катализаторе практически невозможно осуществить реакцию дегидрогенизации тетрагидрофурана. Стало ясным, что отрицательные результаты, полученные на платине в отношении дегидрогенизации тетрагидрофурана, можно объяснить способностью его к реакции изомеризации, которая на этом катализаторе протекает со значительно большей скоростью, чем реакция дегидрогенизации тетрагидрофуранового ядра. Это обстоятельство снова ставило проблему дегидрогенизации тетрагидрофуранового кольца, но уже в более определенном смысле. Исследование сводилось к отысканию таких катализаторов, на которых скорости обеих реакций — изомеризации и дегидрирования тетрагидрофуранового цикла — были бы практически соизмеримы. Данное условие имеет весьма широкие пределы, так как для этой цели могут оказаться пригодными различные группы катализаторов. Мы исследовали действие на тетрагидрофурановый цикл родия, осмия, иридия и рутения, нанесенных на активированный уголь. Эти катализаторы во многих отношениях аналогичны платине, но, вместе с тем, иногда и отличаются от нее в существенных свойствах. Поскольку цель нашего исследования состояла в том, чтобы проследить протекание на катализаторах реакций изомеризации и дегидрогенизации тетрагидрофуранового цикла, представлялось более удобным использовать для этого тетрагидросильван, который в результате обеих реакций дает жидкие продукты: пентанон-2 и сильван. Реакция проводилась при 300—400°. Основной результат нашего эксперимента состоит в следующем: родий, осмий, иридий и рутений, как и платина, проводят преимущественно реакцию изомеризации тетрагидрофуранового цикла, однако, в отличие от платины, это не единственная реакция, которая имеет место на данных катализаторах. В довольно значительной степени протекает

и реакция дегидрогенизации тетрагидрофуранового кольца, в результате чего из тетрагидросильвана образуется сильван.



Относительное содержание в продуктах реакции сильвана и метилпропилкетона практически не зависит от температуры, которая, как и следовало ожидать, изменяет лишь общую конверсию тетрагидросильвана. Степень превращения тетрагидросильвана в сильван и метилпропилкетон при 350—400° составляла в среднем на всех катализаторах 50—70%. Если отнестись количества образовавшихся сильвана и метилпропилкетона к количеству превратившегося тетрагидросильвана, то получится следующее: сильвана образуется 15—20%, а метилпропилкетона 65—70%.

Вполне вероятно, что применение других катализаторов позволит проводить реакцию дегидрогенизации тетрагидрофуранового цикла более направленным образом.

В настоящей работе были исследованы катализаторы, приготовленные нанесением некоторых металлов восьмой группы периодической системы на активированный уголь. Методика приготовления их состояла в следующем: активированный уголь пропитывался водным раствором  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{RuCl}_4$  и  $\text{RhCl}_3$ , а затем эти соединения восстанавливались водородом в реакционной трубке при температурах 200—300°. Приготовленные таким образом катализаторы содержали около 5% активного мелкодисперсного металла.

Тетрагидросильван получался гидрированием сильвана в автоклаве на скелетном никель-алюминиевом катализаторе при 100—120°. Он обладал следующими свойствами: т. кип. 79—79,5° при 750 мм;  $d_4^{20}$  0,8520;  $n_D^{20}$  1,4060. Тетрагидросильван подавался на катализатор с объемной скоростью ~ 0,1 час<sup>-1</sup>. Катализаты разгонялись на эффективной колонке; выделенные при этом сильван и метилпропилкетон идентифицировались определением физических констант: сильван, т. кип. 62—64°;  $d_4^{20}$  0,9118;  $n_D^{20}$  1,4318; метилпропилкетон, т. кип. 100—101,5°;  $d_4^{20}$  0,8080;  $n_D^{20}$  1,3912.

**Выводы.** 1. Показана принципиальная возможность дегидрирования тетрагидрофуранового кольца в фурановое при 350—400° в присутствии Rh, Ir, Os и Ru, отложенных на активированном угле.

2. В этих условиях параллельно с реакцией дегидрирования тетрагидрофуранового ядра идет изомеризация его с образованием алифатических карбонильных соединений. Последняя реакция является основной.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
25 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

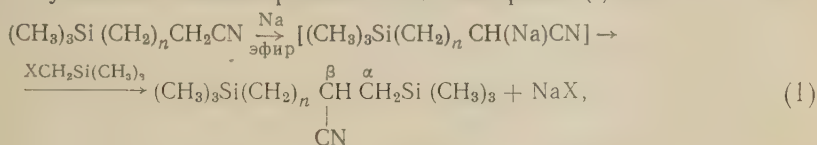
- <sup>1</sup> N. D. Zelinsky, J. K. Jurjew, Ber., **69**, 101 (1931). <sup>2</sup> J. K. Jurjew, A. E. Borissow, Ber., **69**, 1395 (1936). <sup>3</sup> Н. И. Шуйкин, Е. М. Чиликина, ЖОХ, **6**, 279 (1936). <sup>4</sup> Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **120**, 548 (1958).

В. М. ВДОВИН, Р. СУЛТАНОВ, Е. Д. ЛУБУЖ  
и член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

# КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С УГЛЕВОДОРОДНЫМИ МОСТИКАМИ МЕЖДУ АТОМАМИ КРЕМНИЯ

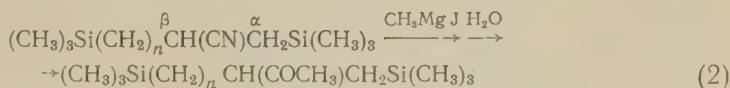
## АЛКИЛИРОВАНИЕ $\omega$ -ЦИАН-АЛКИЛТРИМЕТИЛСИЛАНОВ ГАЛОИДМЕТИЛТРИМЕТИЛСИЛАНАМИ

Дисиланы с углеводородным мостиком между атомами кремния  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  представляют интерес как мономеры для получения полимерных материалов с чередующимися углеводородными силановыми фрагментами (1), а также кремнеуглеводородных полимеров (2). В то время как для мостиковых дисиланов типа  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{R}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  где  $-\text{R}-$  углеводородный радикал) методы получения имеются (3), такого рода соединения с функциональной группой в радикале  $-\text{R}-$  труднодоступны. В настоящей работе мы исследовали возможность получения мостиковых дисиланов, содержащих циан-группу в радикале  $-\text{R}-$ . Следует заметить, что циан-группа, связанная с  $\beta$ -углеродным (относительно Si) атомом, может быть переведена в разнообразные функциональные группы без отщепления цианалкильного радикала от кремния (4-6, 8). Реакцию получения мостиковых циансодержащих соединений проводили по схеме (1) в условиях алкилирования ацетонитрила (3).



где  $n = 1$  и  $2$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ .

Строение полученных соединений было доказано и.к. спектрами. Частота  $2238\text{ см}^{-1}$  для полученных дисилановых нитрилов лежит в области, характерной для циан-группы, однако несколько занижена против значения ее в  $\omega$ -нитрилах  $-(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$  (для  $n = 2$  и  $3$   $2249\text{ см}^{-1}$ ). Этот факт хорошо согласуется с известным явлением понижения частоты электроотрицательной группы с увеличением разветвленности радикала, связанного с этой группой. Например, при переходе от  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{CN}$  к трет.- $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CN}$  частота  $-\text{C}\equiv\text{N}$  группы падает с  $2250\text{ см}^{-1}$  до  $218\text{ см}^{-1}$  (7). Кроме того, строение полученных соединений было доказано превращением их в кетоны (2):



где  $n = 1$  и  $2$ .

Известно, что изонитрилы или  $\alpha$ -нитрилы  $\{\equiv\text{Si}-\overset{\alpha}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CN}\}$  по этой реакции не образуют кетонов (8).

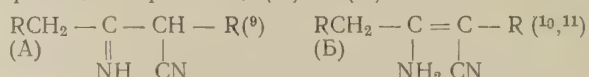
Лучший выход нитрила по реакции (1) достигнут для  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{J}$  ( $\sim 40\%$ ). В случае  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$  выход дисиланового нитрила был



наименьшим ( $\sim 20\%$ ). Здесь реакция (1) сопровождалась образованием значительного количества побочного продукта. По молекулярному весу и элементарному анализу это вещество соответствовало димеру исходного  $\beta$ -цианэтилтриметилсилана. Способность нитрилов, не содержащих кремния, димеризоваться под действием натрия известна<sup>(9)</sup>. В нашем случае это было подтверждено дополнительным опытом (в отсутствие  $\text{XCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  реакция (3):



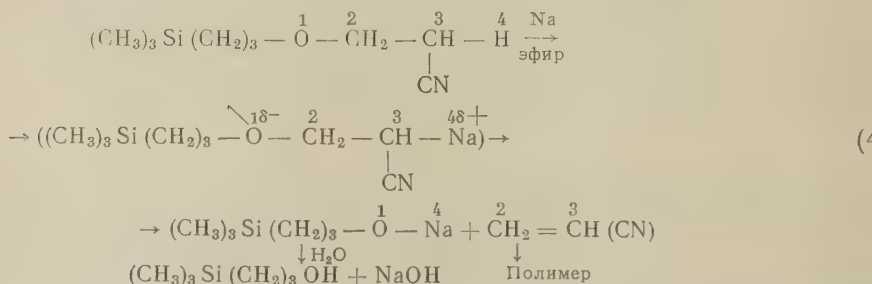
Из двух возможных структур, обычно приписываемых димерам нитрилов, не содержащим кремния, (А) и (Б)



на основании спектральных данных мы выбираем структуру (Б) (где  $\text{R} = \text{—CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). В и.-к. спектре\* этого соединения обнаружена частота  $2201 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к валентному колебанию группы  $\text{—C} \equiv \text{N}$ . Эта частота занижена\*\*, по-видимому, вследствие на-

личия цепи сопряженных группировок:  $\text{NH}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ . Частоты  $3400$  и  $3448 \text{ см}^{-1}$  относятся к симметричным и несимметричным валентным колебаниям группы  $\text{NH}_2$ <sup>(13)</sup>. В и.-к. спектре раствора (в  $\text{CCl}_4$ ) этого вещества\*\*\* частота  $1630 \text{ см}^{-1}$  является характерной для связи  $\text{—C} = \text{C} -$ . В у.-ф. спектре этого вещества обнаружена интенсивная частота  $248 \text{ мк}$  ( $E = 46500$ ).

При алкилировании  $\omega$ -нитрила типа  $\text{NC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2)_3\text{Si} - (\text{CH}_3)_3$  прошла иная реакция: здесь образовался  $\gamma$ -оксипропилтриметилсилан и полимер акрилонитрила. В контрольном опыте (в отсутствие  $\text{XCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) также образовался  $\gamma$ -спирт по схеме (4):



Распад систем  $\text{—Y} = \text{C} - \text{C} - \text{M}$  ( $\text{Y}$  — электроотрицательный, а  $\text{M}$  — электроположительный атомы), детально изученных А. Н. Несмеяновым с сотр.<sup>(11)</sup>, является их характерной особенностью в случае когда  $\text{M} = \text{м.т.т.}$

В специальном опыте мы убедились, что образующийся в реакции алкилирования  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{ONa}$  в условиях опыта не реагирует с  $\text{XCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** Галоидметилтриметилсиланы получались хлорированием<sup>(15)</sup> и бромированием<sup>(16)</sup> триметилхлорсилана и затем метилированием полученных галоидметильных производных; в случае синтеза  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{J}$  из  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{Cl}$  метилировали действием  $\text{CH}_3\text{Mg}$  при  $100^\circ$ <sup>(17)</sup>.  $\beta$ -Цианэтилтриметилсилан получен известным методом<sup>(18)</sup>.

\* Снято на приборе ИКС-12; призма  $\text{NaCl}$  — область  $2000 - 700 \text{ см}^{-1}$ , призма  $\text{LiF}$  — область  $1900 - 4000 \text{ см}^{-1}$ . Вещество снималось запрессованным в  $\text{KBr}$ .

\*\* Понижение частоты группы  $\text{—C} \equiv \text{N}$ , находящейся в сопряжении с двойной связью, — факт известный<sup>(12)</sup>.

\*\*\* Снято на двухлучевом приборе UR-10.

$\gamma$ -цианпропилтриметилсилан получен из  $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  и  $\text{BrMgCH}_3$  по аналогичной методике <sup>(6)</sup> с выходом 72%,  $n_D^{20}$  1,4271, т. кип. 80° при 12 мм. Для  $\omega$ -нитрилов:  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$  в и.-к. спектрах (прибор ИКС-12, призма LiF) получены значения частот, характерных для группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$ : для  $n = 2$  это 2248  $\text{см}^{-1}$ , для  $n = 3$  2249  $\text{см}^{-1}$ .  $\gamma$  (3-Циан-этил)оксипропилтриметилсилан получен из  $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  с выходом 62%, т. кип. 110,5° при 5 мм,  $n_D^{20}$  1,4369,  $d_4^{20}$  0,8800.

Синтез 1,3-ди-(триметилсилил)-2-цианпропана (I). 62 г (0,29 моля)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{J}$ , 89 г (0,70 моля)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  и 2 г металлического натрия, из отвешенного количества 9,2 г (0,38 моля), нагревали в растворе 150 мл абс. этилового эфира до тех пор, пока не началась реакция (самопроизвольное разогревание и газовыделение). Добавляли несколькими порциями оставшийся натрий при эффективном перемешивании реакционной смеси. После прекращения разогревания смесь кипятили еще 6 час., затем осторожно выливали ее в воду, эфирный слой несколько раз промывали водой. Эфирные вытяжки сушили над хлористым кальцием и разгоняли. Получено 25 г сырого (I) с т. кип. 103—106° при 12 мм. Свойства аналитически чистого вещества приведены в табл. 1\*.

Таблица 1

Свойства гексаметилдисилилалканов с функциональными группами в мостике

№ вещ.	Формула вещества	Т-ра кип., °C *	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$		Мол. вес.	
					найд	выч.	найд.**	выч.
I	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   $\text{C}\equiv\text{N}$	105—106 12	1,4412	0,8367	67,36	67,57		
II	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   $\text{C}\equiv\text{N}$	94,5—95,5 2	1,4435	0,8359	72,20	72,20	229	227,5
III	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   $\text{C}\equiv\text{N}$	87,5—88,0 5	1,4432	0,8465	72,24	72,32	227	230,5
IV	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{O}$	105—106 6	1,4400	0,8424	76,95	77,12		
V	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$   $\text{NH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	164—167 3	Кристаллы, т. пл. 91,3°				254	252,3

\* Под чертой — давление в миллиметрах ртутного столба.

\*\* Криоскопическим методом в бензоле.

Найдено %: Si 26,00; 25,30; C 56,83; 56,90; H 10,86; 11,03; N 6,49; 6,53

$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{NSi}_2$ . Вычислено %: Si 26,31; C 56,26; H 10,85; N 6,56

Выход (I) 40,5% (на взятый йодид) и около 70% (на использованный йодид).

В случае остальных нитрилов и галоидметилтриметилсиланов реакция проводилась в аналогичных условиях и аналогичных соотношениях реагентов. Из  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Br}$  получен (I) с выходом 31,5%; из  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$  — с выходом 20,8%. В последнем случае выделен примерно в равном весовом количестве с (I) кристаллический (V); очищенный тремя перекристаллизациями из  $n$ -гексана (т. пл. 91,0°) (V) имел следующий состав:

Найдено %: Si 22,10; 22,25; N 10,61; 10,90

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Si}_2$ . Вычислено %: Si 22,07; N 11,00;

(II) получен из  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$  и  $\text{JCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  с выходом 32,5%.

Найдено %: Si 24,40; 24,04; C 58,19; 58,42; H 11,19; 11,39

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NSi}_2$ . Вычислено %: Si 24,69; C 58,07; H 11,07

\* Свойства и других впервые полученных соединений приведены в табл. 1.

Димеризация  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  с помощью натрия 23,7 г указанного нитрила и 1,97 г натрия кипятили в 100 мл абс. эфира 3 часа с перемешиванием. После обычной обработки возвращено 11,2 г исходного нитрила и получено 5,0 г сырого (V) (выход 19%), с т. кип. 164—167° при 3 мм. После 2 перекристаллизаций из *n*-гексана вещество плавилось при 91,3°. Смешанная температура плавления вещества, полученного в этом опыте, и, как побочное, по реакции (1) депрессии не показала.

Алкилирование  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3 - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  действии  $\text{XCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  и натрия. Реакция проводилась по аналогичной методике алкилирования, с той разницей, что эфирные вытяжки сушили над безводным  $\text{CuSO}_4$ . И в случае  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Br}$  наряду с неизменным нитрилом выделялся  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  с выходом 80—86% на взятый натрий. Полученный  $\gamma$ -спирт имел следующие свойства: т. кип. 75—76° при 15 мм,  $n_D^{20}$  1,4297,  $d_4^{20}$  0,8307. Литературные данные <sup>(18)</sup>: т. кип. 83° при 27 мм,  $n_D^{20}$  1,4290,  $d_4^{20}$  0,8316.

Взаимодействие  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3 - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  и натрия. 13,6 г нитрила и 1,7 г натрия перемешивали в кипящем эфире до полного растворения натрия, а затем образовавшуюся коричневую кашицу перемешивали еще 6 час. После обычной обработки получен  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$  с выходом 81,5%. Свойства аналогичны <sup>(18)</sup>.

Взаимодействие нитрилов (I) и (II) с  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ . К эфирному раствору нитрила приливали  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  (на 1 моль нитрила 3 моля  $\text{CH}_3\text{MgJ}$ ). В случае (II) проходило слабое разогревание смеси. Затем реакционную смесь нагревали на водяной бане; после отгонки эфира густую массу нагревали 10 час. при температуре 80—95°. (III) получен с выходом 60,5%, (IV) с выходом 70%. В и.-к. спектре (III) и (IV) обнаружена частота 1710  $\text{cm}^{-1}$ , являющаяся характеристической для кето-группы; в и.-к. спектре  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$  <sup>(6)</sup> частота группы  $=\text{C}=\text{O}$  1710  $\text{cm}^{-1}$  (призма NaCl, области 1600—3000  $\text{cm}^{-1}$ ).

Найдено %: C 58,75; 58,79; H 11,46; 11,58; Si 22,53; 22,41;  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Si}_2\text{O}$  (IV). Вычислено %: C 58,94; H 11,54; Si 22,97

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
 Академии наук СССР

Поступило  
 14 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> L. H. Sommer, G. R. Ansul, J. Am. Chem. Soc., 77, 2482 (1955).
- <sup>2</sup> В. М. Вдовин, К. С. Пущевая, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, № 2; В. М. Вдовин, К. С. Пущевая, Н. А. Беликова, Р. Султанов, А. Ф. Платэ, А. Д. Петров, ДАН, 136, № 1 (1961).
- <sup>3</sup> В. М. Вдовин, А. Д. Петров, ЖОХ, 30, 838 (1960).
- <sup>4</sup> В. М. Вдовин, Канд. диссертация, Инст. орг. хим. АН СССР, 1958.
- <sup>5</sup> А. Д. Петров, В. М. Вдовин, ЖОХ, 29, 2910 (1959); А. Д. Петров, Л. Х. Фрейдлин, Т. А. Сладкова, В. М. Вдовин, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1878.
- <sup>6</sup> А. Д. Петров, С. И. Садых-заде, В. М. Вдовин, ДАН, 100, 711 (1955).
- <sup>7</sup> J. McBride Jr., H. C. Beachel, J. Am. Chem. Soc., 74, 5247 (1952).
- <sup>8</sup> S. Nozakura, S. Konotsune, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, № 3, 322 (1956); *ibid.*, 29, № 3, 326 (1956).
- <sup>9</sup> И. Губен, Методы органической химии, 4, кн. 1, М., 1949, стр. 63.
- <sup>10</sup> R. A. Show, J. Chem. Soc., 1956, 2779.
- <sup>11</sup> H. Adkins, J. Whitman, J. Am. Chem. Soc., 64, 150 (1942).
- <sup>12</sup> R. E. Kitsoa, N. E. Griffith, Anal. Chem., 24, 334 (1952).
- <sup>13</sup> N. B. Colthup, J. Opt. Soc. Am., 40, 397 (1950).
- <sup>14</sup> А. Н. Несмеянов, Избр. тр., 3, Изд. АН СССР, 1959, стр. 549, 678, 684.
- <sup>15</sup> А. Д. Петров и др., ДАН, 97, 687 (1954).
- <sup>16</sup> J. Speir, J. Am. Chem. Soc., 73, 826 (1956).
- <sup>17</sup> В. А. Пономаренко, В. Ф. Мионов, ДАН, 94, 485 (1954).
- <sup>18</sup> L. H. Sommer et al., J. Am. Chem. Soc., 71, 3056 (1949).



В. В. ГЛАЗОВА и Н. Н. КУРНАКОВ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В КВАЗИТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ $Ti - Ti_3Sn - Zr$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 19 I 1961)

Как известно, цирконий является электронным аналогом титана. Между  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификациями циркония и титана существует соответственно неограниченная взаимная растворимость.

М. К. Маквиллэн (<sup>1</sup>), а также нами (<sup>2</sup>) было установлено наличие непрерывного ряда твердых растворов между  $\alpha$ -модификацией титана и соединением  $Ti_3Sn$  ( $\gamma$ -фаза) в двойной системе титан — олово.

Наличие непрерывного ряда твердых растворов между  $\alpha$ -модификацией циркония и соединением  $Ti_3Sn$  было также установлено нами при исследовании фазового равновесия в квазибинарной системе  $Ti_3Sn - Zr$  (<sup>3</sup>).

Таким образом, в тройной системе титан — цирконий — олово бинарной системой  $Ti_3Sn - Zr$  отграничивается область составов, прилегающая к титановому углу, в которой при низких температурах, судя по характеру фазового равновесия в указанных выше двойных системах, должен существовать непрерывный ряд твердых растворов на основе  $\alpha$ -модификации титана (циркония,  $\gamma$ -фазы).

Настоящая работа посвящена исследованию фазового равновесия в этой области составов, которую можно представить себе как квазитройную систему  $Ti - Ti_3Sn - Zr$ .

Для осуществления поставленной задачи было приготовлено в общей сложности 74 сплава различного состава (см. табл. 1).

В качестве исходных материалов для приготовления сплавов были использованы магнийтермический титан (99,89%  $Ti$ ), йодидный цирконий (99,9%  $Zr$ ) и олово чистотой 99,9%  $Sn$ .

Все сплавы готовились методом бестигельной индукционной плавки во взвешенном состоянии в атмосфере очищенного гелия (<sup>4</sup>). Этот метод приготовления сплавов на основе титана и циркония, как было выявлено нами в специальном исследовании, имеет определенные преимущества по сравнению с другими методами, так как обеспечивает получение сплавов более чистых по содержанию газов и других примесей, а также более однородных по составу, что позволяет значительно сократить время термической обработки сплавов с целью приведения их в равновесие при исследовании диаграмм состояния (<sup>5</sup>).

Литые образцы сплавов были подвергнуты деформации на 10—20% за исключением сплавов, близких по составу к  $\gamma$ -фазе, и отожжены при 850° в общей сложности 2700 час. Отжиг производился в вакуумированных до  $10^{-4}$  мм рт. ст. кварцевых ампулах с двойными стенками. В промежуток между стенками была положена чистая титановая губка в качестве геттера. Такая методика отжига полностью исключала возможность загрязнения сплавов за счет диффузии воздуха через кварц при высоких температурах.

Для исследования фазового равновесия в рассматриваемой системе  $Ti - Ti_3Sn - Zr$  был применен метод микроскопического анализа образцов, закаленных с различных температур.



Химический состав исследованных сплавов  
(в весовых процентах)

№ спл.	Sn	Zr	Ti	№ спл.	Sn	Zr	Ti	№ спл.	Sn	Zr	Ti
1	—	—	100	26	43	5	Ост.	51	5	95	Ост.
2	5	—	Ост.	27	38	15	»	52	15	5	»
3	10	—	»	28	36	20	»	53	15	10	»
4	15	—	»	29	34	25	»	54	15	15	»
5	20	—	»	30	27	40	»	55	15	25	»
6	25	—	»	31	25	45	»	56	15	40*	»
7	30	—	»	32	22,5	50*	»	57	15	61*	»
8	35	—	»	33	16	65*	»	58	15	65*	»
9	40	—	»	34	11,5	75*	»	59	15	70*	»
10	41,8*	—	»	35	9	80*	»	60	25	5*	»
11	44,8*	—	»	36	7	85*	»	61	25	15*	»
12	50,0*	—	»	37	5	89*	»	62	25	20	»
13	—	5	»	38	5	5	»	63	25	25	»
14	—	10	»	39	5	10	»	64	25	30	»
15	—	15	»	40	5	15	»	65	25	35	»
16	—	20	»	41	5	20	»	66	25	50	»
17	—	25	»	42	5	25	»	67	35	5	»
18	—	30	»	43	5	30	»	68	35	10	»
19	—	40	»	44	5	40	»	69	35	15	»
20	—	50	»	45	5	50	»	70	40	5	—
21	—	60	»	46	5	60*	»	71	20	80	—
22	—	70	»	47	5	70*	»	72	15	85	—
23	—	80	»	48	5	75*	»	73	10	90	—
24	—	90	»	49	5	80*	»	74	—	100	—
25	—	95	»	50	5	90*	»				

Примечание. Выборочно (на 20 сплавах, отмеченных звездочкой) проведенный химический анализ сплавов показал незначительные отклонения (в десятых долях процента) от расчетного. Поэтому в таблице приводится расчетный состав.

После гомогенизации при  $800^{\circ}$  все сплавы были отожжены в течение 1000 час. при температуре  $500^{\circ}$ , которая ниже температуры аллотропного

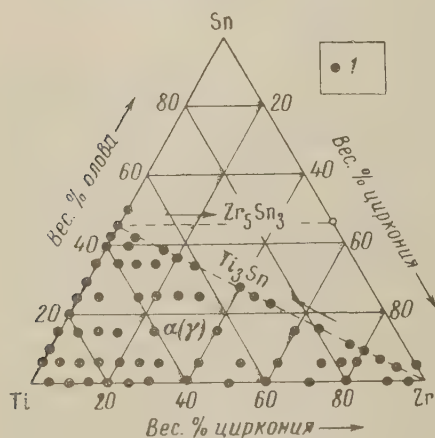


Рис. 1. Изотермическое сечение при  $500^{\circ}$ . 1 —  $\alpha(\gamma)$

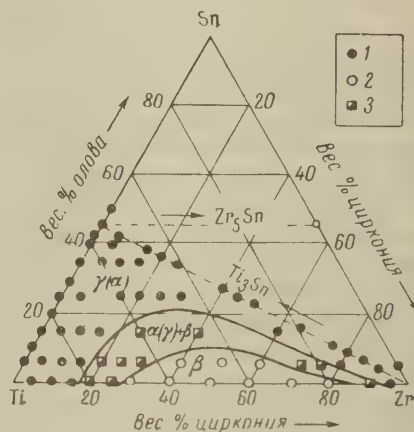


Рис. 2. Изотермическое сечение при  $800^{\circ}$ . 1 —  $\alpha(\gamma)$ ; 2 —  $\beta$ ; 3 —  $\alpha(\gamma) + \beta$

превращения титана и циркония, а также ниже температуры минимума в системе титан — цирконий. После отжига сплавы были закалены в воде.

Микроскопический анализ закаленных образцов показал, что все они являются однофазными и имеют полиэдрическую структуру  $\alpha(\gamma)$ .

Из рис. 1, где представлено изотермическое сечение при  $500^\circ$ , следует, что во всем исследованном интервале концентраций квазитройной системы  $Ti - Ti_3Sn - Zr$  имеет место существование непрерывного ряда твердых растворов.

На рис. 2 представлено изотермическое сечение при  $800^\circ$ , т. е. при температуре ниже температуры аллотропного превращения титана и циркония, но выше температуры минимума в системе титан — цирконий. Как и следовало ожидать, при этой температуре появляется двухфазная область  $\alpha(\gamma) + \beta$ , разделяющая две однофазные  $\alpha(\gamma)$ - и  $\beta$ -области. Микроструктура спла-

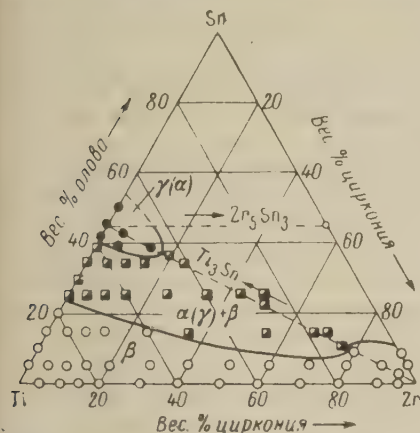


Рис. 3. Изотермическое сечение при  $1000^\circ$ . Обозначения те же, что на рис. 2

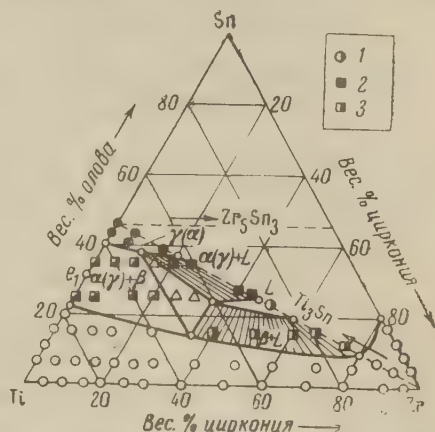


Рис. 4. Изотермическое сечение при  $1560^\circ$ . 1 — L; 2 — L +  $\alpha(\gamma)$ ; 3 — L +  $\beta$ ; остальные обозначения те же, что на рис. 1—3

вов, закаленных с  $800^\circ$  и соответствующих по составу области  $\alpha(\gamma) + \beta$ , представляет собой смесь кристаллов  $\alpha(\gamma)$  и  $\alpha'$ . Сплавы, закаленные с этой температуры и соответствующие по составу  $\beta$ -области, имеют  $\alpha'$ -структуру.

После отжига при температурах  $800$  и  $500^\circ$  и проведения соответствующих исследований все сплавы были отожжены при  $1000$ ,  $1200$  и  $1560^\circ$ , соответственно, в течение  $1700$ ;  $100$  и  $2$  час.

На рис. 3 представлено изотермическое сечение при  $1000^\circ$ , т. е. при температуре, которая превышает температуру аллотропного превращения титана и циркония. Как следует из этого рисунка, область  $\beta$  расширяется по сравнению с предыдущим разрезом, а область  $\alpha(\gamma)$  заметно сужается. Микроструктура сплавов, закаленных с  $1000^\circ$  и лежащих по составу в соответствующих фазовых областях, аналогична описанной для предыдущего разреза.

Изотермическое сечение при  $1200^\circ$  практически ничем не отличается от разреза при  $1000^\circ$ , поэтому мы его здесь не приводим.

На рис. 4 представлено изотермическое сечение при температуре  $1560^\circ$  \*, которая ниже температуры эвтектического превращения в системе титан — олово ( $1590^\circ$ ), но выше температуры эвтектического превращения в системе  $Ti_3Sn - Zr$  ( $1540^\circ$ ). Из этого рисунка следует, что кроме областей  $\alpha(\gamma)$ ,  $\alpha(\gamma) + \beta$  и  $\beta$  (структура сплавов, закаленных с этих областей, аналогична описанной для предыдущих разрезов) появляются новые фазовые области: L, L +  $\alpha(\gamma)$ , L +  $\beta$  и L +  $\alpha(\gamma) + \beta$ . Жидкая фаза L в структуре закаленных сплавов, соответствующих по составу двухфазным областям L +  $\alpha(\gamma)$  и L +  $\beta$ , а также трехфазной области L +  $\alpha(\gamma) + \beta$ , выглядит как типичное оплавление. Остальные структурные составляющие в этих сплавах выгля-

\* Термообработка сплавов при  $1560^\circ$  производилась путем нагрева сплавов, помещенных в тигли из окиси циркония.

дят так, как описано выше. Сплав, содержащий 25 вес. % титана, 25 вес. % олова и 50 вес. % циркония, расплавился целиком.

Из рассмотрения и сопоставления приведенных на рис. 1—4 изотермических сечений можно сделать заключение, что при низких температурах (ниже температуры минимума в системе титан — цирконий) фазовое равновесие в квазитройной системе  $Ti - Ti_3Sn - Zr$  описывается диаграммой состояния с непрерывным рядом твердых растворов.

При более высоких температурах фазовое равновесие описывается пространственным комплексом, характеризующим тройную диаграмму состояния, составленную из 3 двойных, из которых  $(\beta-Ti) - Ti_3Sn$  и  $Ti_3Sn - (\beta-Zr)$  являются диаграммами эвтектического типа с ограниченной растворимостью в твердом состоянии, а одна:  $(\beta-Ti) - (\beta-Zr)$  — диаграммой состояния с непрерывным рядом твердых растворов. Такая диаграмма является типовой <sup>(6)</sup> поэтому, имея представление о характере фазового равновесия при пяти вышеуказанных температурах, нетрудно установить его для всех остальных температур путем несложных геометрических построений.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР

Поступило  
12 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> M. K. McQuillan, J. Inst. Metals, 84, 307 (1956). <sup>2</sup> В. В. Глазова, Н. Н. Курнаков, ДАН, 134, № 5 (1960). <sup>3</sup> В. В. Глазова, Н. Н. Курнаков, ДАН, 136, № 1 (1961). <sup>4</sup> А. А. Фогель, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, № 2 (1959). <sup>5</sup> В. В. Глазова, Н. Н. Курнаков, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, № 4 (1960). <sup>6</sup> Д. А. Петров, Тройные системы, Изд. АН СССР, 1953.

И. П. ГОЛЬДШТЕЙН, Н. Х. ФАЙЗИ, Н. А. СЛОВОХОТОВА, Е. Н. ГУРЬЯНОВА,  
И. М. ВИКТОРОВА и член-корреспондент АН СССР К. А. КОЧЕШКОВ

## КОМПЛЕКСЫ ДИФЕНИЛЭТИЛЕНА С ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫМ ОЛОВОМ И ОЛОВООРГАНИЧЕСКИМИ ХЛОРИДАМИ

Каталитическая активность четыреххлористого олова в реакциях катионной полимеризации объясняется образованием  $\pi$ -комплексов с мономерами (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Природа этих комплексов до сих пор не ясна. В предлагаемой работе сделана попытка изучения комплексов асимметричного дифенилэтилена с четыреххлористым оловом, треххлористым фенилоловом и двуххлористым дифенилоловом методами электронных и инфракрасных спектров, а также методом диэлектрической поляризации. Несимметричный дифенилэтилен (ДФЭ) является удобным объектом для исследований подобного типа, так как он образует только димер и не дает полимера (<sup>3</sup>), причем реакция димеризации под влиянием каталитических агентов идет медленно, что дает возможность исследовать промежуточные продукты взаимодействия. Применение в качестве комплексообразующих агентов наряду со  $\text{SnCl}_4$  оловоорганических хлоридов представляло интерес с точки зрения выяснения влияния органических радикалов на каталитическую активность подобных соединений.

В работе (<sup>4</sup>) методом диэлектрической поляризации было показано, что по способности давать комплексы с диоксаном исследуемые соединения располагаются в ряд



Важно было установить, сохраняется ли эта последовательность в комплексах с мономерами.

Инфракрасные спектры систем:  $\text{SnCl}_4 + \text{ДФЭ}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + \text{ДФЭ}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2 + \text{ДФЭ}$ ,  $\text{SnCl}_4 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$  снимались на двухлучевом спектрофотометре Н-800 в кюветах из флюорита с тефлоновыми прокладками (20  $\mu$ ). Электронные спектры этих систем снимались на спектрофотометре СФ-4 в бензольном растворе. Полярные свойства образующихся комплексов определялись путем измерения дипольного момента ДФЭ в бензоле, содержащем определенное количество  $\text{SnCl}_4$ . Приготовление смесей и заполнение кювет производилось в герметической камере в атмосфере сухого азота. Хлорное олово и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$  дают с ДФЭ окрашенные в зеленый цвет растворы с полосой поглощения 610  $\text{m}\mu$ , а также с интенсивным поглощением ниже 500  $\text{m}\mu$  (рис. 1).

В инфракрасных спектрах систем  $\text{SnCl}_4 + \text{ДФЭ}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + \text{ДФЭ}$  наблюдаются значительные изменения по сравнению со спектром чистого ДФЭ (табл. 1, рис. 2), а именно:

1. Исчезают полосы поглощения в области 1612, 1420—1400 и 1335  $\text{cm}^{-1}$ , сильно уменьшается интенсивность полосы 1578  $\text{cm}^{-1}$ . Все эти полосы связаны с наличием в молекуле дифенилэтилена двойной связи. Полоса 1615  $\text{cm}^{-1}$  относится к валентным колебаниям двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ , частота которых понижена вследствие сопряжения с фенильными кольцами (<sup>5</sup>). Полосы в области 1400 и 1330  $\text{cm}^{-1}$  относятся к деформационным колебаниям метиленовой группы при двойной связи (<sup>6</sup>). Полоса 1578  $\text{cm}^{-1}$  относится



Инфракрасные спектры ДФЭ, димера ДФЭ и систем ДФЭ со  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$ 

ДФЭ	$\text{SnCl}_4 + \text{ДФЭ}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + \text{ДФЭ}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$	ДФЭ + димер ДФЭ	$\text{SnCl}_4 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$	ДФЭ	$\text{SnCl}_4 + \text{ДФЭ}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + \text{ДФЭ}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$	ДФЭ + димер ДФЭ	$\text{SnCl}_4 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$
1612	—	—	—	1665	—	—	1420	—	—	—	1420	—	—
1605	—	1640	1640	—	1612	—	1400	—	—	—	1400	—	—
1578	1595	1595	—	—	1605	—	1376	1372	1372	1372	1335	1378	1378
1495	1490	1490	—	1495	1595	1595	1335	1338	1337	1337	1335	1333	1341
1450	1480	1480	1480	1480	1522	1525	1328	—	—	—	—	—	—
	1445	1445	—	1450	1578	1578	1307	1310	1310	1310	1285	1295	1219
	1436	1436	—	1447	1522	1525	1250	1222	1213	—	1222	1222	1219
					1450	1450	1185	1190	1195	1195	1185	1190	1197
					1437	1437	1166	1166	1166	1167	1160	1160	1167

к колебаниям фенильного кольца, причем интенсивность ее значительно увеличивается из-за взаимодействия с сопряженной двойной связью<sup>(7)</sup>. 2. Появляются новые полосы поглощения в области 1376, 1250 и 1220  $\text{см}^{-1}$ . 3. Наблюдается небольшое смещение полосы колебания бензольного кольца 1605  $\text{см}^{-1}$

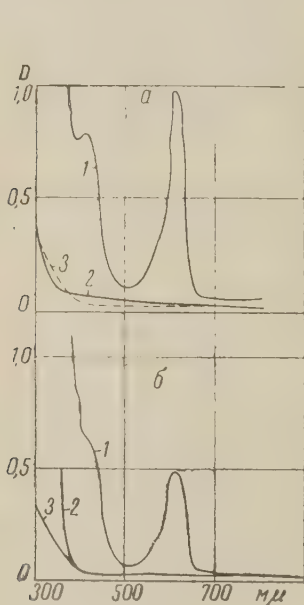


Рис. 1

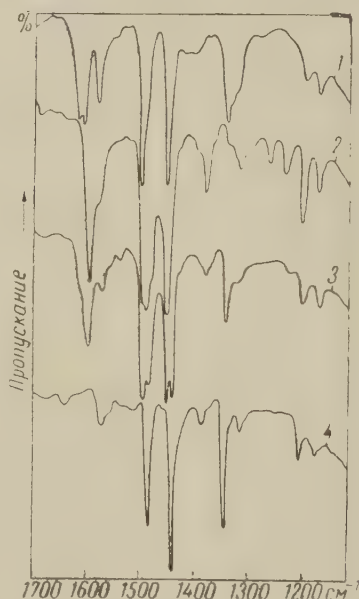


Рис. 2

Рис. 1. Электронные спектры бензольных растворов систем. а —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + \text{ДФЭ}$ : 1 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH}_2$ , 2 —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3$ , 3 —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH}_2$ ;  $\text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3} = 0,082 \text{ мол/л}$ . б —  $\text{SnCl}_4 + \text{ДФЭ}$ : 1 —  $\text{SnCl}_4 + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH}_2$ , 2 —  $\text{SnCl}_4$ , 3 —  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH}_2$ ;  $\text{C}_{\text{SnCl}_4} = 0,056 \text{ мол/л}$

Рис. 2. Инфракрасные спектры ДФЭ (1),  $\text{SnCl}_4 + \text{ДФЭ}$  (2),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + \text{ДФЭ}$  (3),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_2$  (4)

и одновременное усиление ее интенсивности. Для доказательства того что эти изменения в спектре дифенилэтилена не связаны с появлением димера в изучаемых системах, был измерен спектр димера ДФЭ в растворе ДФЭ (рис. 3). В спектре этой системы имеются две дополнительные полосы, которых нет в спектре мономера. Полоса 1665  $\text{см}^{-1}$ , очевидно, относится к ва-

лентным колебаниям  $C = C$ -связи в димере. Полоса  $1285\text{ см}^{-1}$ , возможно, относится к деформационным колебаниям  $CN$  у двойной связи <sup>(6)</sup>. Ни та, ни другая полосы в и.-к. спектрах систем ДФЭ с  $SnCl_4$  и  $C_6H_5SnCl_3$  не наблюдаются; это является надежным критерием того, что указанные выше изменения в и.-к. спектрах обязаны промежуточным продуктам взаимодействия ДФЭ с галогенидами олова, а не димеру. В спектрах трехкомпонентных систем  $SnCl_4 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$  (рис. 3) и  $C_6H_5SnCl_3 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$  исчезают полосы, связанные как с двойной связью в мономере  $1612, 1400, 1335\text{ см}^{-1}$ , так и с двойной связью в димере  $1665$  и  $1285\text{ см}^{-1}$ , и, кроме новых полос в области  $1376$  и  $1220\text{ см}^{-1}$ , появляется еще дополнительная полоса в области  $1525\text{ см}^{-1}$ .

Это свидетельствует о том, что димер также образует комплексы с  $SnCl_4$  и  $C_6H_5SnCl_3$ .

В серии работ Эванс с сотр. <sup>(8)</sup> исследовали димеризацию ДФЭ в присутствии  $SnCl_4$ . Две полосы поглощения ( $480$  и  $600\text{ мμ}$ ) они отнесли к двум типам промежуточных продуктов, якобы образующихся в этих системах: иону карбония типа  $CR_2Me^+$  первую и  $\pi$ -комплексу — вторую. Мы измерили дипольный момент ДФЭ в присутствии избытка  $SnCl_4$  в бензоле и нашли его равным  $1D$ . Эта величина приблизительно на  $0,7\text{—}0,8D$  выше дипольного момента ДФЭ в бензоле <sup>(9)</sup>. Приблизительно такой же дипольный момент ( $0,87D$ ) имеет комплекс  $SnCl_4$  с бензолом <sup>(4)</sup>. Если бы значительная доля комплекса ДФЭ со  $SnCl_4$  находилась в форме соединений ионного типа, то дипольный момент был бы значительно выше. Следовательно, отнесение полосы  $480\text{ мμ}$  к наличию ионов карбония <sup>(7)</sup> не является убедительным.

Полосу поглощения в области  $610\text{ мμ}$  в исследуемых системах можно отнести к  $\pi$ -комплексу. По данным А. Н. Теренина и др. <sup>(10)</sup> при образовании комплекса циклогексена со  $SnCl_4$  частота валентного колебания двойной связи понижается на  $115\text{—}195\text{ см}^{-1}$  и, кроме того, появляются полосы поглощения в области  $1400\text{—}1340$  и  $1220\text{ см}^{-1}$ .

В и.-к. спектре систем  $SnCl_4 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$  и  $C_6H_5SnCl_3 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$  имеется полоса поглощения в области  $1525\text{ см}^{-1}$ , очевидно, ее следует отнести к сниженной на  $140\text{ см}^{-1}$  частоте колебания двойной связи в  $\pi$ -комплексе димера с галогенидами олова. Если считать, что примерно на такую же величину снижается частота колебания двойной связи в  $\pi$ -комплексе мономера с хлорным оловом и треххлористым фениололом, то полоса, относящаяся к этому колебанию, должна лежать в области  $1470\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ . К сожалению, в системе  $C_6H_5SnCl_3 + \text{ДФЭ}$  эта область закрыта полосами поглощения чистых компонентов и ее весьма трудно проанализировать. В спектре системы  $SnCl_4 + \text{ДФЭ}$  наблюдается интенсивная широкая полоса поглощения  $1480\text{—}1490\text{ см}^{-1}$  с двумя максимумами. Одна из составляющих этого дублета является полосой поглощения самого ДФЭ, вторую же компоненту можно рассматривать как смещенную полосу  $C = C$ -связи в  $\pi$ -комплексе ДФЭ со  $SnCl_4$ .

Появление новых полос в области  $1376$  и  $1220\text{ см}^{-1}$ , аналогичных полосам  $\pi$ -комплекса циклогексена со  $SnCl_4$  <sup>(10)</sup>, может служить дополнительно указанием на образование  $\pi$ -комплексов в исследуемых системах. В отличие

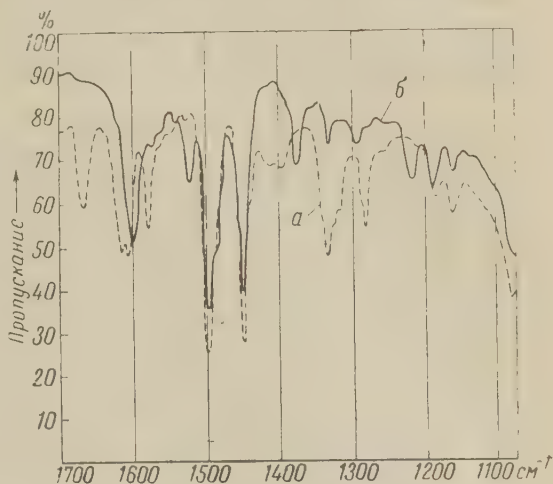


Рис. 3. Инфракрасные спектры ДФЭ + димер ДФЭ (а),  $SnCl_4 + \text{ДФЭ} + \text{димер ДФЭ}$  (б)

от систем  $\text{SnCl}_4 + \text{ДФЭ}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SnCl}_3 + \text{ДФЭ}$ , в системе  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2 + \text{ДФЭ}$  мы не обнаружили каких-либо признаков образования  $\pi$ -комплексов. Растворы  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2 + \text{ДФЭ}$  в бензоле бесцветны, и в и.-к. спектре не наблюдается каких-либо изменений по сравнению со спектрами компонентов.

Следовательно, установленный ранее ряд соединений по комплексообразованию с диоксаном сохраняется и в случае комплексов с мономерами. Приведенный материал позволяет сделать вывод, что из исследованных соединений не только четыреххлористое олово, но, вероятно, и треххлористое фенилолово может быть активным в реакциях полимеризации олефинов.

В отличие от них двуххлористое дифенилолово, по-видимому, будет практически не активным. Этот вывод согласуется с данными работы (4).

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
23 XII 1960

■

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. H. Plesch, *Cationic Polymerisation and Related Complexes*, London, 1953.  
<sup>2</sup> Е. Б. Людвиг, А. Р. Гаптвахер, С. С. Медведев, *Высокомолек. соед.*, 1, 1342 (1959). <sup>3</sup> В. В. Коршак, Н. Г. Матвеева, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1953, 542. <sup>4</sup> И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, Е. Д. Делинская, К. А. Кочешков, *ДАН*, 136, № 5 (1961). <sup>5</sup> W. Krabbe, A. Seher, E. Polzin, *Ber.*, 74B, 1892 (1941). <sup>6</sup> N. Sharrard, D. M. Simpson, *Quart. Rev.*, 6, 1 (1952). <sup>7</sup> Л. Беллами, *Инфракрасные спектры молекул*, М., 1957.  
<sup>8</sup> A. G. Evans, J. Lewis, *J. Chem. Soc.*, 1957, 2975; A. G. Evans, R. M. Jones, J. H. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1957, 105; A. G. Evans, N. Jones, P. M. S. Jones, J. H. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2757; A. G. Evans, N. Jones, J. H. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1524. <sup>9</sup> G. E. Coates, L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 1942, 567. <sup>10</sup> В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, А. Н. Теренин, *Оптика и спектроскопия*, 3, 480 (1957); А. Н. Теренин, В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, *Изв. АН СССР, ОХН*, 1958, 1100.



М. П. КОЗИНА, М. Ю. ЛУКИНА, Н. Д. ЗУБАРЕВА, И. Л. САФОНОВА,  
С. М. СКУРАТОВ и академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

## ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ НЕКОТОРЫХ ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ

Известно, что по некоторым химическим и физическим свойствам углеводороды ряда циклопропана резко отличаются от других циклопарафинов и напоминают олефины. Подобно двойной связи, трехчленный цикл, находящийся по соседству с ненасыщенной группировкой, дает системы, напоминающие сопряженные <sup>(1)</sup>.

Объяснить аномальные свойства циклопропана с точки зрения классических представлений о его структуре оказалось невозможным, поэтому строение его неоднократно обсуждалось и до настоящего времени является предметом дискуссий. Вследствие этого накопление экспериментальных фактов, способных подтвердить ту или иную точку зрения относительно структуры циклопропана, является важной и интересной задачей. В этом направлении сделано уже немало. Так, подтверждением наиболее фундаментальной гипотезы, согласно которой гибридизация углеродных атомов в циклопропане близка к тригональной <sup>(2-4)</sup>, являются работы по вычислению силовой постоянной СН-связей <sup>(5)</sup>, по измерению угла Н—С—Н в циклопропане <sup>(6)</sup>, по изучению спектров комбинационного рассеяния сопряженных углеводородов этого ряда <sup>(7)</sup>, их реакционной способности <sup>(8-11)</sup> и др. В этой связи значительный интерес может представить изучение теплот сгорания циклопропановых углеводородов, тем более, что в этом направлении пока что сделано очень мало <sup>(12, 13)</sup>.

В настоящей работе сообщаются результаты определения теплоты сгорания фенилциклопропана, 1,1-дифенилциклопропана и двух стереоизомерных 1, 2-дифенилциклопропанов. Синтез углеводородов, спектры их комбинационного рассеяния и изучение их реакционной способности в реакции каталитического гидрирования были опубликованы ранее <sup>(7-10)</sup>. Эти исследования показали, что в фенилциклопропане и 1, 2-дифенилциклопропанах наблюдается сопряжение между трехчленным циклом и фенильными кольцами, а в 1,1-дифенилциклопропане оно практически отсутствует. В работах обсуждается причина этого явления.

Известно, что эффект сопряжения сказывается и на теплотах сгорания веществ. Так, у изомерных диенов, имеющих различное расположение двойных связей, наименьшие теплоты сгорания наблюдаются для сопряженных систем. Следует иметь в виду, что величины теплот горения не могут сами по себе дать однозначно указание на наличие в соответствующих соединениях именно эффекта сопряжения, так как другие структурные особенности, например стерические взаимодействия, могут также изменить величину теплоты сгорания. Однако в совокупности с другими фактами (спектры комбинационного рассеяния света, поведение веществ в химических реакциях) теплоты сгорания можно использовать для оценки эффекта сопряжения в исследуемых веществах.

Вещества сжигались в калориметрической бомбе, в которую они помещались в запаянных тонкостенных стеклянных ампулах. Методика измерения теплот сгорания описана ранее <sup>(14)</sup>. В табл. 1 приводятся физико-хи-



мические константы всех указанных выше веществ, изменения энтальпии ( $\Delta H_c^{25}$ ) при реакции их сгорания и энтальпии образования ( $\Delta H_f^{25}$ ) в килокалориях на моль (1 кал = 4,1840 абс. дж.). Данные относятся к жидкому (для цис-1,2-дифенилциклопропана — переохлажденному) состоянию веществ. Величины ошибок даны как удвоенное среднее квадратичное отклонение от среднего результата.

Энтальпии образования этих соединений из простых веществ при 25° рассчитывались на основании полученных экспериментальных данных по энтальпиям их сгорания и известных энтальпий образования ( $\Delta H_f^{25}$ )  $\text{CO}_2$  (г) и  $\text{H}_2\text{O}$  (ж), которые принимались, соответственно равными 94,052 и 68,317 ккал/моль (<sup>12</sup>).

Таблица 1

Соединение	Т. за- стыв., °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$-\Delta H_c^{25}$ , ккал/моль	$\Delta H_f^{25}$ , ккал/моль	$\frac{\text{CO}_2\text{найд}}{\text{CO}_2\text{расч}}$
Фенилциклопропан		1,5337	0,9415	1212,0 ± 0,2	19,0 ± 0,2	0,9997
Транс-1,2-дифенилциклопропан	15,3	1,5997	1,0346	1928,7 ± 0,6	39,7 ± 0,6	1,0000 ± 0,0001
Цис-1,2-дифенилциклопропан	36,7	1,5887	1,0290	1951,7 ± 0,2	42,7 ± 0,2	1,0002 ± 0,0001
1,1-дифенилциклопропан		1,5878	1,0330	1933,3 ± 0,8	44,3 ± 0,8	1,0004 ± 0,0001

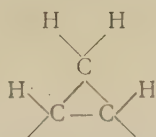
Как видно из табл. 1, отношение количества двуокиси углерода, найденного аналитически (поглощение  $\text{CO}_2$  аскаритом) в продуктах сгорания, к количеству  $\text{CO}_2$ , рассчитанному исходя из навески вещества, взятой для сжигания, близко к единице, что является критерием полноты сгорания и чистоты используемых препаратов.

Полученные результаты позволяют сделать некоторые заключения о величине эффекта сопряжения в данных веществах.

Оценка величины сопряжения в фенилциклопропанах. Величина сопряжения получалась как разность найденной опытным путем теплоты сгорания фенилциклопропана и вычисленной в предположении отсутствия сопряжения. Вычисление проведено суммированием инкрементов (вкладов) фенильного и циклопропильного радикалов. Инкремент фенильного радикала может быть легко найден из значения теплот сгорания различных моноалкилбензолов (<sup>12</sup>) и оказывается равным  $749,7 \pm 0,1$  ккал/моль. Инкремент циклопропильного радикала можно найти из надежно установленных в последнее время теплот сгорания 1,1-диметил-2-алкилциклопропанов (<sup>13</sup>) путем вычитания из опытных величин теплот сгорания инкрементов, приходящихся: а) на алкильный радикал и б) на две метильные группы, соединенные с одним атомом углерода (последняя величина оказывается очень близкой при оценке ее как из 1,1-диметилцикланов, так и из 2,2- или 3,3-диметилалканов) (<sup>12</sup>). Инкремент теплоты сгорания циклопропильного радикала при этом расчете оказывается равным  $464,1 \pm 0,5$  ккал/моль. Таким образом, вычисленная по инкрементам величина теплоты сгорания фенилциклопропана равна  $1213,8 \pm 0,6$  ккал/моль. Разность между вычисленной теплотой сгорания ( $1213,8$  ккал/моль) и экспериментально найденной ( $1212,0 \pm 0,2$  ккал/моль) составляет  $1,8 \pm 0,8$  ккал/моль и может быть интерпретирована как величина, характеризующая сопряжение в фенилциклопропане. Полученный результат показывает, что сопряжение в данном случае слабее, чем у сопряженных диенов (около 6 ккал/моль).

Оценка относительного эффекта сопряжения в дифенилциклопропанах. Расчет, аналогичный указанному выше, для двузамещенных фенилциклопропанов провести нельзя, так как

нет экспериментальных данных, позволяющих определить инкремент теплоты сгорания радикала



(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>)

Поэтому для дифенилциклопропанов пришлось ограничиться только сравнительной оценкой эффекта сопряжения, т. е. сравнением их теплот сгорания и теплот образования. Наименьшей теплотой сгорания обладает транс-1,2-дифенилциклопропан, а наибольшей 1,1-дифенилциклопропан. Разница в теплотах образования между ними составляет 4,6 ккал/моль; разница в теплотах сгорания между цис- и транс-1,2-дифенилциклопропанами составляет 3,0 ккал/моль. Следовательно, наибольшее сопряжение наблюдается у транс-1,2-дифенилциклопропана. Это полностью согласуется с выводами относительно степени сопряжения в этих соединениях, сделанными на основании конформационного анализа их и спектров комбинационного рассеяния света (<sup>7</sup>).

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
15 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. Vogel, Fortschr. chem. Forsch., **3**, 430 (1955). <sup>2</sup> A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc., **45**, 179 (1949). <sup>3</sup> C. A. Coulson, W. E. Moffitt, Phil. Mag., **40**, 1 (1949).
- <sup>4</sup> М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, ДАН, **122**, 837 (1958). <sup>5</sup> J. W. Linnett, Nature, **160**, 162 (1947). <sup>6</sup> O. Bastiansen, O. Hassel, Chem. Abstr., **40**, 6059 (1946).
- <sup>7</sup> В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Б. А. Казанский, Оптика и спектроскопия, **7**, 178 (1959); Р. Я. Левина, Ю. С. Шабаров, К. С. Шаназаров, Е. Г. Трещева, Вестн. Московск. унив., № 5, 145 (1957). <sup>8</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. Г. Сальникова, ДАН, **115**, 301 (1957). <sup>9</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 102. <sup>10</sup> А. И. Шатенштейн, Е. Я. Яковлева, М. И. Рихтер, М. Ю. Лукина, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1805. <sup>11</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, И. Л. Сафонова, ДАН, **130**, 322 (1960). <sup>12</sup> Selec. Values of Phys. and Thermodynamic Proper. of Hydrocarbon and Related Compounds, Pittsburgh, 1953, p. 444.
- <sup>13</sup> О. Н. Качинская, С. Х. Тогоева, А. П. Мещеряков, С. М. Скуратов, ДАН, **132**, № 1 (1960). <sup>14</sup> С. М. Скуратов, А. А. Стрелихеев и др., Уч. зап. Московск. унив., **164**, 73 (1953).

Е. Е. КРИСС и З. А. ШЕКА

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ДИБУТИЛФОСФАТОМ И ИХ ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ

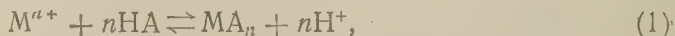
(Представлено академиком И. И. Черняевым 5 I 1961)

Диалкиловые эфиры орто-фосфорной кислоты ( $R_2HPO_4$ ) приобрели в последнее время большое значение в связи с экстракционным разделением металлов (<sup>1-11</sup>). Опубликованные данные позволяют сделать заключение, что применение диалкилфосфатов обеспечивает более высокие коэффициенты распределения и разделения редкоземельных элементов (р. з. э.), чем экстракция трибутилфосфатом (ТБФ); различие особенно велико при низкой кислотности растворов. Коэффициенты распределения при экстракции диалкилфосфатами возрастают с атомным номером лантанидов, как это установлено и для трибутилфосфата. Увеличение концентрации нитратов р. з. э. в водном растворе вызывает при экстракции дибутилфосфатом понижение коэффициентов распределения. Последнее, по-видимому, связано с ограниченной растворимостью экстрагирующихся соединений в растворах дибутилфосфата в неполярных растворителях.

Коэффициент разделения для соседних лантанидов при экстракции ди-(2-этилгексил)фосфатом, по данным Пеппарда и сотр. (<sup>1</sup>), равен 2,5; при экстракции дибутилфосфатом, по данным Диккерта и сотр. (<sup>11</sup>), для легких лантанидов—1,95, для тяжелых—2,6. При применении ТБФ коэффициенты разделения нитратов соседних лантанидов в зависимости от условий экстракции лежат в пределах от 1 до 2 (<sup>12, 13</sup>).

Процессы экстракции и разделения р. з. э. дибутилфосфатом исследованы мало, хотя реакции с участием этого соединения представляют несомненный интерес. В связи с указанным нами изучался состав комплексов, образующихся при взаимодействии ионов р. з. э. с дибутилфосфатом, определены их константы нестойкости, а также проведено разделение нескольких пар р. з. э.

Ионы металлов реагируют с диалкилфосфатами по реакции



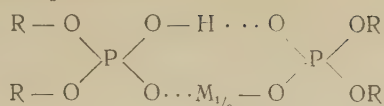
где  $HA$  — одноосновная кислота, диалкилфосфат, в нашем случае дибутилфосфат ( $C_4H_9O$ )<sub>2</sub> $PHO_2$ , обозначаемый НДФФ.

Величину  $n$ , т. е. число молекул дибутилфосфата, вступающих во взаимодействие с ионами металла, определяли по данным распределения индикаторных количеств р. з. э. при постоянной концентрации азотной кислоты в зависимости от концентрации НДФФ в  $CCl_4$ .  $n$  определяется как тангенс угла наклона кривой  $\log q_m - \log [HDPF]$  ( $q_m$  — коэффициент распределения р. з. э., равный  $[M]_{орг} / [M]_{водн}$ ). Найдено, что для неодима и празеодима  $n = 3$ ; это соответствует данным, полученным другими исследователями для р. з. э. (<sup>2, 5, 11</sup>).

Дибутилфосфат в неполярных растворителях димеризован (<sup>5, 14</sup>), поэтому его соединениям с металлами, образующимся при экстракции, приписывают состав  $M[H(ЛБФ)_2]_3$ . Эти соединения, по Пеппарду (<sup>4</sup>), являются внутри-



комплексными и имеют строение



Для выяснения условий образования простых и комплексных соединений р. з. э. с дибутилфосфатом мы применили следующие методы исследования: дробное извлечение металла из водных растворов растворами НДФ в четыреххлористом углероде, выделение соединений и их химический анализ, определение растворимости индивидуальных соединений в растворах дибутилфосфата в неводном растворителе и распределение р. з. э. между водной и неводной фазами.

При дробном извлечении иттрия из водного раствора растворами дибутилфосфата в  $\text{CCl}_4$  найдено, что весь иттрий извлекается неводной фазой при достижении отношения  $\frac{\text{НДФ}(\text{г-моль})}{\text{Y}(\text{г-ат})}$ . Это указывает на то, что, если

нет избытка дибутилфосфата, образующееся соединение им не омыливается и имеет состав  $\text{M}(\text{ДФ})_3$ .

Индивидуальные твердые соединения неодима и иттербия получали при смешивании в разных соотношениях растворов соответствующих нитратов с дибутилфосфатом или его спиртовым раствором. Выделившиеся осадки отмывали от свобод-

ного компонента водой при избытке нитрата редкоземельного металла или спиртом и эфиром при избытке дибутилфосфата. Высушенные над фосфорным ангидридом соединения соответствовали составу  $\text{M}(\text{ДФ})_3$ .

Описанные опыты не подтверждали образования комплексных соединений р. з. э. с большим отношением числа молекул дибутилфосфата к р. з. э., чем 1 : 3. В связи с этим мы изучили также растворимость  $\text{M}(\text{ДФ})_3$  в растворах в  $\text{CCl}_4$ , для чего использован радиоактивный изотоп  $\text{Yb}^{175}$ .

Из данных табл. 1 видно, что с увеличением концентрации НДФ в растворе растворимость  $\text{Yb}(\text{ДФ})_3$  повышается, что указывает на взаимодействие



Полагая, что концентрация образующегося комплекса равна растворимости  $S$ , можно вычислить константу равновесия реакции образования комплекса и определить число молекул дибутилфосфата, вступающих в реакцию (2):

$$K = \frac{[\text{Yb}[\text{Н}(\text{ДФ})_2]_3]}{[\text{Yb}(\text{ДФ})_3][\text{НДФ}]_2^n}, \quad (3)$$

ли, так как в присутствии твердой фазы  $[\text{Yb}(\text{ДФ})_3]$  можно считать постоянной,

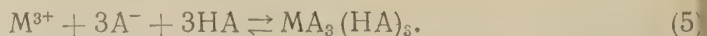
$$K' = \frac{S}{[\text{НДФ}]_2^n}. \quad (4)$$

По наклону кривой  $\log S - n \log [\text{НДФ}]_2$  найдено, что  $n = 1,5$ . Это дает основание заключить, что в избытке комплексобразователя образуется соединение  $\text{Yb}(\text{ДФ})_3 \cdot 3\text{НДФ}$  или  $\text{Yb}[\text{Н}(\text{ДФ})_2]_3$ .



Константа равновесия  $K'$ , характеризующая энергию присоединения сольватирующих молекул, вычисленная по уравнению (4) и равная  $\sim 0,1$ , подтверждает слабую связь между  $Yb(ДБФ)_3$  и дибутилфосфатом.

Образование при экстракции комплекса  $M[H(ДБФ)_2]_3$  или  $MA_3(НА)_3$  Дюшсен и Хай <sup>(15)</sup> описывают уравнением:



Отсюда константа равновесия  $K$  определяется отношением:

$$K = \frac{[MA_3(НА)_3]_{орг}}{[M^{3+}]_{водн} [A^-]_{водн}^3 [HA]_{водн}^3}. \quad (6)$$

Для определения степени электролитической диссоциации изучаемых комплексов в водной фазе мы измерили молекулярную электропроводность насыщенного раствора  $Nd(ДБФ)_3$  ( $6,2 \cdot 10^{-4}$  мол/л) при  $20^\circ$  и нашли ее равной 235,5, т. е. в водном растворе комплексы р. з. э. с дибутилфосфатом в значительной степени диссоциированы.

Учитывая это, в уравнении (6) отношение  $\frac{[MA_3(НА)_3]_{орг}}{[M^{3+}]_{водн}}$  может быть заменено коэффициентом распределения  $q_m$ , а константа равновесия  $K$  может быть представлена уравнением

$$\log K = \log q_m - 3 \log [A^-] - 3 \log [HA] \quad (7)$$

Пользуясь имеющимися в литературе константами распределения дибутилфосфата между растворами азотной кислоты и неводной фазой, а также константами димеризации и диссоциации дибутилфосфата в таких системах <sup>(16, 17)</sup>, мы определили значение  $\log K$  для комплексов празеодима, неодима и иттербия с дибутилфосфатом типа  $M[H(ДБФ)_2]_3$ . Эти величины, соответственно равные 15,0; 15,3 и 18,5, совпадают со значением  $\log K = 16,8$ , найденным Дюшсеном для такого же комплекса европия <sup>(15)</sup>.

Большое различие в прочности комплексов иттриевых и цериевых элементов при экстракции дибутилфосфатом может быть использовано для их разделения.

Таблица 2

Коэффициенты разделения р. з. э. при экстракции ТБФ и НДБФ

Разделяемая пара (M'—M'')	Конц. $HNO_3$ , мол/л	Конц. НДБФ и ТБФ в $CCl_4$ , мол/л	Соотношение компонентов M' : M''	Коэф. разделения		Разделяемая пара (M'—M'')	Конц. $HNO_3$ , мол/л	Конц. НДБФ и ТБФ в $CCl_4$ , мол/л	Соотношение компонентов M' : M''	Коэф. разделения	
				экстракция ТБФ	экстракция ДБФ					экстракция ТБФ	экстракция ДБФ
Nd—La	0,52	1,0	1:1	1,14	3,1	Ho—Nd	0,53	0,05	1:99	—	93
Nd—La	17,0	1,0	1:1	10,6	7,0	Ho—Nd	0,53	1,0	1:99	—	139
Y—Nd	0,6	1,0	1:1	0,84	202	Ho—Nd	0,53	1,0	1:1	—	466
Y—Nd	17,1	1,0	1:1	18,3	29,1						

Как показывают данные табл. 2, коэффициенты разделения при экстракции дибутилфосфатом зависят от положения элементов в группе лантанидов, от содержания азотной кислоты в водной фазе, концентрации дибутилфосфата в неводной и от соотношения разделяемых элементов в их смеси. Так, например, средний коэффициент разделения для соседних лантанидов, вычисленный по коэффициенту разделения для пары Nd—Ho в зависимости от условий экстракции, в наших опытах изменяется от 1,9 до 2,4.

При реэкстракции элементов из неводной фазы можно осуществить дополнительное разделение, используя различную прочность комплексов

0,3.э. с дибутилфосфатом. Так, элементы цериевой группы осаждаются из неводной фазы щавелевой кислотой; иттриевые элементы, в том числе и иттрий, в этих условиях не осаждаются, в результате чего происходит дополнительное разделение. Иттриевые элементы можно выделить из растворов в дибутилфосфате с помощью едкого натра. В качестве примера можно привести результаты одного из опытов разделения неодима и гольмия из смеси, содержащей 10 мол. %  $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$  в сумме нитратов, в котором после проведения одного цикла очистки (экстракции и реэкстракции) получено 99,4% окиси неодима чистотой 99,2% и 98,7% окиси гольмия чистотой 99,8%.

Институт общей и неорганической химии  
Академии наук УССР

Поступило  
31 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. M. Scadden, N. E. Ballou, *Anal. Chem.*, **25**, 1602 (1953). <sup>2</sup> D. F. Peppard, G. M. Mason et al., *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **4**, 334 (1957). <sup>3</sup> D. F. Peppard et al., *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **4**, 344 (1957); **5**, 141 (1957). <sup>4</sup> D. F. Peppard, G. W. Mason et al., *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **7**, 276 (1958). <sup>5</sup> D. Dyrssen, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1277 (1957). <sup>6</sup> D. Dyrssen, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **8**, 291 (1958). <sup>7</sup> А. С. Черняк, М. Л. Навтанович, *ЖПХ*, **33**, 85 (1960). <sup>8</sup> T. V. Healy, J. Kennedy, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **10**, 128 (1959). <sup>9</sup> В. Б. Шевченко и др., *ЖНХ*, **3**, 1955, 1959 (1958); *Атомная энергия*, **5**, 542 (1958); **6**, 140 (1959). <sup>10</sup> Е. Е. Крисс, З. А. Шека, *ЖНХ*, **5**, № 10 (1960). <sup>11</sup> G. Duyckaerts, Ph. Drèze, A. Simon, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **13**, 332 (1960). <sup>12</sup> D. F. Peppard, J. R. Faris et al., *J. Phys. Chem.*, **57**, 294 (1953). <sup>13</sup> D. Scargill, K. Alcock et al., *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **4**, 304 (1957). <sup>14</sup> D. F. Peppard, J. R. Ferraro, G. W. Masor, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **4**, 371 (1957). <sup>15</sup> D. Dyrssen, L. D. Hay, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1190 (1960). <sup>16</sup> C. J. Hardy, D. Scargill, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **11**, 128 (1959). <sup>17</sup> D. Dyrssen, L. D. Hay, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1091 (1960).

В. А. ПЕНТЕГОВА, О. МОТЛ и В. ГЕРОУТ

О ВЫДЕЛЕНИИ (+)- $\delta$ -КАДИНОЛА ИЗ ЖИВИЦЫ *PINUS SIBIRICA*  
R. MAYR И ЕГО ИДЕНТИЧНОСТИ С ТОРРЕОЛОМ  
И СЕСКВИГЕОЛОМ

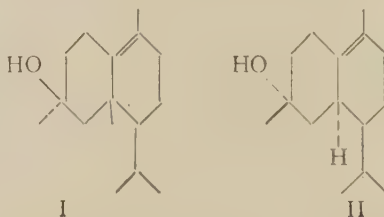
(Представлено академиком Б. А. Казанским 29 XII 1960)

При анализе тяжелого кедрового масла, полученного при промышленной переработке живицы сибирского кедра (*Pinus sibirica* Rup. Mayr) был выделен сесквитерпеновый спирт состава  $C_{15}H_{26}O$  с т. пл.  $137^\circ$   $[\alpha]_D^{20} + 111,94^\circ$ , легко возгоняющийся в вакууме (<sup>1</sup>).

В настоящей работе этот спирт выделен методом адсорбционной хроматографии на окиси алюминия из нейтральной части живицы кедра; после перекристаллизации и возгонки он имел следующие константы: т. пл.  $141^\circ$   $[\alpha]_D^{20} + 118,4^\circ$ .

При насыщении газообразным хлористым водородом сесквитерпенового спирта в среде влажного эфира был получен (+)-кадиненгидрохлорид с т. пл.  $118^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} + 38,6^\circ$ . При окислении окисью осмия выделен кристаллический триол с т. пл.  $157^\circ$ .

Инфракрасный спектр спирта оказался идентичным спектру (—)- $\delta$ -кадинола (<sup>2</sup>), изолированного раньше из эфирного масла можжевельника (*Juniperus communis* L.), для которого предложено строение I (<sup>3</sup>). Исходя из этих данных, можно спирту из живицы сибирского кедра однозначно придать строение  $\delta$ -кадинола, оптические же свойства и свойства дигидрохлорида говорят в пользу того, что он является оптическим антиподом (—)- $\delta$ -кадинола. Таким образом, его конфигурацию можно выразить формулой II



В литературе (<sup>4</sup>) описан так называемый торреол (из *Torreya nucifera* с т. пл.  $139-140^\circ$  и  $[\alpha]_D^{20} + 107,1^\circ$ ). Японские авторы сообщают, что торреол дает кадиенгидрохлорид, но в противоречии с этим сообщают, что при озонировании торреола был получен ацетон. Сравнивая эти факты с нашими данными, мы считаем, что торреол идентичен выделенному нами (+)- $\delta$ -кадинолу и его строение поэтому можно выразить формулой II.

Так называемый сесквигеол, полученный Себэ (<sup>5</sup>), и *Pinus pentaphylla* обладают константами очень близкими к константам (+)- $\delta$ -кадинола (т. пл.  $135,5^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{20} + 99,5^\circ$ ). Себэ выделил из сесквигеола (+)- $\delta$ -кадиненгидрохлорид. Это дает основание считать, что сесквигеол также идентичен (+)- $\delta$ -кадинолу.

## Экспериментальная часть

Выделение  $\delta$ -кадинола. 120 г живицы кедра обрабатывали при комнатной температуре 1% водным раствором едкого натра. Экстракцией эфиром получили 30 г нейтральных веществ, которые хроматографировали на нейтральной окиси алюминия (1,5 кг). Элюирование проводили петролевым эфиром с последующим прибавлением 15 и 50% бензола, бензолом и спиртом. При элюировании бензолом получена кристаллическая фракция (450 мг). Выделенные кристаллы перекристаллизовали из петролейного эфира и возгоняли под вакуумом, т. пл.  $141^\circ$  и  $[\alpha]_D^{20} + 118,4^\circ$  ( $C = 2,87$ , спирт).

(+)-Кадиен дигидрохлорид. Газообразный хлористый водород пропускали через раствор  $\delta$ -кадинола (300 мг) во влажном эфире (5 мл) в течение 4 час. Полученные кристаллы после трех перекристаллизаций из этилацетата имели т. пл.  $118^\circ$  и  $[\alpha]_D^{20} + 38,6^\circ$  ( $C = 3,68$ , хлороформ).

Кадиан-1,4,10-триол. К 50 мг  $\delta$ -кадинена в сухом эфире (4 мл) был прибавлен раствор  $\text{OsO}_4$  (62 мг) в сухом эфире (4 мл) и пиридине (0,3 мл). Через 48 час. выпали кристаллы, которые были обработаны по способу <sup>(6)</sup>. Выделенный триол имел т. пл.  $157^\circ$  (петролейный эфир и бензол 3 : 1).

	Найдено %:	C 70,17;	H 10,74
$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (256,4).	Вычислено %:	C 70,27;	H 11,01

Институт органической химии и биохимии  
Чехословацкой Академии наук

Поступило  
5 XI 1960

Химико-металлургический институт  
Сибирского отделения Академии наук СССР

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

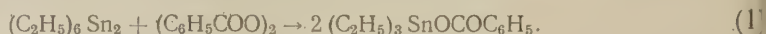
<sup>1</sup> В. А. Пентегова, М. А. Чиркова, Тр. Хим.-металлургич. инст. СО АН СССР, в. 13, 47 (1959). <sup>2</sup> J. Plíva, M. Horák et al., Die Terpene, Sammlung der Spektren und physikalischen Konstanten, T. 1, Sesquiterpene, Berlin, 1960. <sup>3</sup> O. Motl, V. Sýkora et al., Coll., **23**, 1287 (1958); Chem. listy, **52**, 316 (1958). <sup>4</sup> K. Nisida, H. Uota, J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl., **43**, 64 (1940); Chem. Abstr., **34**, 6936 (1940); J. Soc. Chem. Ind. Japan, Suppl., **44**, 119 (1941); Chem. Abstr., **38**, 4262 (1944). <sup>5</sup> Y. Sebe, J. Chem. Soc. Japan, **61**, 1269 (1940); Chem. Abstr., **37**, 4064 (1943). <sup>6</sup> R. Criegee, E. Marchand, H. Wannowius, Ann., **550**, 99 (1942).



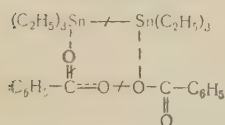
И. Б. РАБИНОВИЧ, В. И. ТЕЛЬНОЙ, П. Н. НИКОЛАЕВ  
и член-корреспондент АН СССР Г. А. РАЗУВАЕВ \*

# ТЕРМОХИМИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕКСАЭТИЛДИСТАННАНА С ПЕРЕКИСЬЮ БЕНЗОИЛА

Недавно Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин и О. А. Щепеткова <sup>(1)</sup> установили, что гексаэтилдистаннан в бензольном растворе при комнатной температуре взаимодействует с перекисью бензоила, причем образуется бензоат триэтиллола. Реакция выражена уравнением



Так как ни перекись бензоила, ни гексаэтилдистаннан сами по себе при комнатной температуре не распадаются, то их легкое взаимодействие объяснено образованием промежуточного комплекса или других комплексов с четырех- либо восьмичленными кольцами. Аналогично реагирует гексаэтилдиплюмбан с перекисью бензоила.



В данной работе изучена термохимия реакции между гексаэтилдистаннаном и перекисью бензоила, причем по методическим соображениям в качестве растворителя использовался дибутилфталат. Основной целью было определить тепловой эффект двумя путями: непосредственно, т. е. по выделяющейся при реакции теплоте, и по теплотам горения реагентов, согласно уравнению (1). Имелось в виду, что совпадение соответствующих результатов было бы убедительным доказательством отсутствия побочных процессов. Кроме того, представляло интерес сопоставить прочность разрывающихся и образующихся атомных связей при реакции, а также сравнить энергию связей  $Sn-Sn$  и  $Sn-C$ .

Непосредственное определение теплового эффекта реакции проводилось при помощи прецизионного адиабатического калориметра, описанного С. М. Скуратовым <sup>(2)</sup>. Прибор был усовершенствован посредством введения трех дополнительных оболочек, что облегчило достижение адиабатичности теплового режима.

Раствор перекиси бензоила помещался непосредственно в калориметрический сосуд, а гексаэтилдистаннан до смещения находился в вакуумированной ампуле, опущенной в тот же сосуд. Определялась и учитывалась теплота, связанная со смешением дистаннана с раствором перекиси и разбиванием ампулы.

Теплоемкость калориметрической системы, включая раствор перекиси и ампулу с дистаннаном, определялась перед каждым опытом. При этом использовался метод нагревания электрическим током и применялась обычная в калориметрии аппаратура \*\*.

Начальная концентрация реагентов была порядка 0,1 моль/л. Опыты проводились при 40°, так как при меньших температурах реакция идет очень медленно. Продолжительность опыта была около 10 час. За это время концентрация исходных веществ уменьшалась примерно на 20%

\* В синтезе гексаэтилдистаннана и анализе реакционных смесей принимала участие А. С. Кириллова.

\*\* В расчетах было принято, что 1 кал. = 4,1840 дж.

увеличение температуры в калориметре составляло около 2°, а количество выделившейся теплоты 35—40 кал.; точность определения этой величины около 1%. Контрольные опыты показали, что теплота, выделяющаяся при нахождении в калориметре только раствора гексаэтилдистаннана или только раствора перекиси бензоила, в течение 10 час. при 40° составляет менее 0,5% от теплового эффекта реакции между этими веществами.

Теплоты горения определялись в калориметре с бомбой. Прибор имел ряд специальных приспособлений для уменьшения теплообмена со средой. Тепловой эквивалент калориметра был определен по эталонной бензойной кислоте ( $\Delta H^{\text{г}} = 6323,8 \pm 5$  кал/г), с точностью 0,1%. Вводились поправки, обычные при измерении теплот сгорания. Точность работы установки и методики была проверена посредством определения теплот сгорания химически чистых бензола и глицерина. Наши значения для этих веществ совпали с соответствующими литературными данными <sup>(3)</sup> с точностью 0,1%. Так как А. А. Баландин с сотр. <sup>(4)</sup> посредством рентгеноструктурного анализа продуктов сгорания тетраэтилового показал, что сгорание в калориметрической бомбе идет до образования двуокиси олова без примеси окиси то или металлического олова, то мы считали, что так же идет процесс сгорания гексаэтилдистаннана.

Анализ смесей гексаэтилдистаннана и перекиси бензоила проводился йодометрически. Сначала раствором йода оттитровывался дистаннан (реакция идет с образованием йодида триэтилового). Затем для определения перекиси добавлялся избыток йодистого калия, раствор подкислялся, и выделившийся йод оттитровывался гипосульфитом. Точность этого метода анализа — 2—3%.

Синтез гексаэтилдистаннана описан в <sup>(5)</sup>, а бензоата триэтилового в <sup>(1)</sup>. Все использовавшиеся вещества были тщательно очищены. При фракционной перегонке дистаннана была отобрана фракция, кипящая между 161 и 162° при 23 мм рт. ст.;  $n_D^{20}$  1,5377. Бензоат имел т. пл. 78—79°. Тетраэтилово кипело при 177,8° (760 мм) и имело  $n_D^{20}$  1,4716. Соответствующие данные литературы: 175—178,5° и 1,4717—1,4722 <sup>(4)</sup>.

Результаты калориметрических измерений приведены в табл. 1. Из этих данных следует, что среднее значение теплового эффекта реакции в

Таблица 1  
Данные непосредственных измерений теплового эффекта

№ опыта	Прореагировало, ммоль		— $\Delta H$ изме- рено, кал	— $\Delta H$ реакции, ккал/моль		
	перекиси	станнана		по перекиси	по станнану	средн.
1	0,375	0,395	40,6	108	103	105 ± 3
2	0,355	0,385	41,3	117	107	112 ± 5
3	0,310	0,335	35,1	113	104	108 ± 4

растворе —  $\Delta H_{\text{реак}}^{\text{р-р}} = 108 \pm 5$  ккал на 1 моль гексаэтилдистаннана или перекиси бензоила. Эта величина относится к температуре опыта 40°. Однако расчет показал, что поправка для приведения  $\Delta H$  к 25° находится в пределах ошибки экспериментальной величины теплового эффекта.

Данные о теплотах сгорания приведены в табл. 2. Кроме реагентов (1), изучено тетраэтилово. Его теплота сгорания была нужна для расчета энергии связи Sn—C, так как данные литературы <sup>(4, 6)</sup> об этой величине начительно расходятся.

Таблица 2  
Теплоты сгорания

Вещество	— $\Delta H$ , ккал/моль		Вещество	— $\Delta H$ , ккал/моль	
	по авт.	по лит. данным		по авт.	по лит. данным
$(C_2H_5)_4Sn$	1551 ± 3	1546 <sup>(4)</sup>	$(C_6H_5COO)_3$		
$(C_2H_5)_6Sn_2$	2379 ± 3	1523 <sup>(6)</sup>	$(C_2H_5)_3SnOCOC_6H_5$	1907 ± 1	1552 <sup>(3)</sup>

Расчет теплового эффекта реакции (1) по данным авторов о теплотах сгорания гексаэтилдиистаннана и бензоата триэтилолова и принятому в литературе (3) значению теплоты сгорания перекиси бензоила \* приводит к результату: —  $\Delta H_{\text{реак}}^{\text{ст. с}} = 117 \pm 5$  ккал на 1 моль любого из исходных веществ при 25°. Эта величина относится к реакции между жидким гексаэтилдиистаннаном и твердой перекисью бензоила с образованием твердого бензоата триэтилолова, т. е. к реагентам в их стандартных состояниях (ст. с.). Тепловой эффект реакции в растворе может быть вычислен по уравнению (2) если известны теплоты растворения реагентов ( $\Delta H_{\text{р-р}}$ ) в дибутилфталат

$$\Delta H_{\text{реак}}^{\text{р-р}} = \Delta H_{\text{реак}}^{\text{ст. с}} - \Delta H_{\text{р-р}}^{\text{пб}} - \Delta H_{\text{р-р}}^{\text{гэдс}} + 2\Delta H_{\text{р-р}}^{\text{бтэо}} \quad (2)$$

(где индексы обозначают: р-р — раствор, ст. с — стандартное состояние пб — перекись бензоила, гэдс — гексаэтилдиистаннан, бтэо — бензоат триэтилолова).

Специальные опыты по определению этих теплот \*\*, проведенные в описанном выше адиабатическом калориметре при 25°, дали следующие результаты:

Перекись бензоила	$\Delta H_{\text{р-р}}^{\text{пб}} = 6,9$ ккал/моль
Гексаэтилдиистаннан	$\Delta H_{\text{р-р}}^{\text{гэдс}} = 0,9$ ккал/моль
Бензоат триэтилолова	$\Delta H_{\text{р-р}}^{\text{бтэо}} = 7,1$ ккал/моль

При учете этих данных из (2) получается, что тепловой эффект процесса (1) в растворе —  $\Delta H_{\text{реак}}^{\text{р-р}} = 111 \pm 5$  ккал на 1 моль перекиси или диистаннана (25°). Следовательно, расчет теплового эффекта процесса взаимодействия гексаэтилдиистаннана с перекисью бензоила по теплотам сгорания реагентов согласно уравнению (1) дал результат, хорошо совпадающий со значением того же теплового эффекта, полученным путем непосредственного проведения реакции в калориметре. Отсюда ясно, что изученная реакция в индифферентном растворителе протекает только по уравнению (1).

По теплотам сгорания и парообразования изученных жидкостей и данным литературы о теплотах образования продуктов сгорания (9) и отдельных атомов были вычислены теплоты образования для конденсированной ( $\Delta H_{\text{к}}^{\text{обр}}$ ) и газообразной ( $\Delta H_{\text{г}}^{\text{обр}}$ ) фаз и теплоты атомизации тетраэтилолова и гексаэтилдиистаннана, а также теплоты образования твердых перекиси бензоила и бензоата триэтилолова (табл. 3). Для теплоты атомизации углерода было взято значение 171,3 ккал/г-атом, считающееся сейчас надежным (10, 4). Теплоты атомизации водорода (52,1 ккал/г-атом) и олова (70 ккал/г-атом) взяты из (11).

Теплота парообразования тетраэтилолова была рассчитана по эмпирической формуле Клягеса (12). Теплота парообразования гексаэтилдиистаннана вычислена по уравнению Клаузиуса — Клапейрона, исходя из того, что при 23 мм рт. ст. это вещество кипит около 161,5°, а при 17 мм — около 154°. Точность данных табл. 3 — несколько килокалорий на моль.

По теплотам атомизации тетраэтилолова и средним значениям энергии связей С — Н (98,75 ккал) и С — С (82,87 ккал) (13) была вычислена энергия связи Sn — С. Подобным путем рассчитана энергия связи Sn — Sn в гексаэтилдиистаннана, причем допущено, что с точностью 1 ккал связь Sn — С в этом соединении имеет ту же энергию, что в тетраэтилолове. Получены следующие результаты: для связи Sn — С в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$   $46,9 \pm 1$  ккал (литературные данные 48,4 (4) и 53,9 (6)\*\*\*); для Sn — Sn в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}_2$   $50 \pm 10$  ккал; для Sn — О в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$   $95 \pm 10$  ккал.

\* Брайтенбах и Деркош в (7) для  $\Delta H_{\text{г}}^{\text{пб}}$  перекиси бензоила приводят значение 1560, а в (8) 1564 ккал/моль. Однако из (7) следует, что эти значения нельзя считать надежными.

\*\* Определялись интегральные теплоты растворения 0,1 моля вещества в 1 кг растворителя.

\*\*\* Эти значения рассчитаны нами из соответствующих данных работ (4, 6), исходя из принятой сейчас теплоты атомизации углерода 171,3 ккал/г-атом.



Значение энергии связи Sn—C в тетраэтилолове, полученное авторами, соответствующая величина, которую приводит А. А. Баландин с сотр. <sup>(4)</sup>, отличаются на 1,5 ккал. Поэтому среднее значение  $47,6 \pm 0,8$  ккал, использованное нами в дальнейших расчетах, можно считать правильным, величина, следующая из данных Лонга и Норриша <sup>(6)</sup>, по-видимому, на 6 ккал завышена.

Для энергии связи Sn—Sn в гексаэтилдистаннане указанным выше путем получено значение  $50 \pm 10$  ккал. Ранее эта величина не определялась. Педлей, Скиннер и Черник <sup>(14)</sup> вычислили теплоту образования  $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_2$  из данных о теплотах бромирования этого соединения и  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  и теплотах образования  $\text{Br}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$ . Путем дальнейшего расчета по средним

энергиям связей они нашли, что энергия Sn—Sn в  $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_2$ , вероятно, составляет  $\sim 40$  ккал. При этом допущено, что энергия Sn—C в  $(\text{CH}_3)_6\text{Sn}_2$  и  $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$  одинакова. Кроме того, другие ошибки расчета составляют около 5 ккал, так что суммарная возможная ошибка равна, по-видимому, 10 ккал. Так как ошибка нашего расчета энергии Sn—Sn в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Sn}_2$  тоже, вероятно, 10 ккал, то мы не исключаем возможности нижнего

предела величины этой энергии, т. е. 40 ккал.

Энергию связи Sn—O в бензоате триэтилолова можно приближенно вычислить по энергиям связей O—O <sup>(13)</sup> и Sn—Sn и тепловому эффекту реакции (1), если отнести его к реагентам в газовой фазе, для чего надо знать их теплоты возгонки. Судя по соответствующим теплотам растворения, есть основания допустить, что удвоенная теплота возгонки бензоата триэтилолова превышает сумму теплоты возгонки перекиси бензоила и теплоты пирообразования гексаэтилдистаннана на  $5 \pm 5$  ккал. В этом случае получается, что энергия Sn—O составляет  $95 \pm 10$  ккал.

Авторы выражают благодарность Н. С. Вязанкину за помощь в синтезе препаратов.

Институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им Н. И. Лобачевского

Поступило  
20 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. А. Щепеткова, ЖОХ, **30**, 2498 (1960). <sup>2</sup> С. М. Скуратов, Колл. журн., **9**, 133 (1947). <sup>3</sup> M. S. Kharasch, J. Res. Nat. Bur. Stand., **2**, 359 (1929). <sup>4</sup> А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, № 1. <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков, В. П. Пузырев, ЖОХ, **7**, 118 (1937). <sup>6</sup> L. H. Long, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A **187**, 337 (1946). <sup>7</sup> J. W. Breitenbach, J. Derkosch, Monatsh. Chem., **81**, 689 (1950). <sup>8</sup> J. W. Breitenbach, J. Derkosch, Monatsh. Chem., **82**, 177 (1951). <sup>9</sup> F. Rossini et al., Select. Val. Chem. Thermodyn. Prop., Nat. Bur. Stand., Circ. 500, 1952. <sup>10</sup> В. Н. Кондратьев, Усп. хим., **26**, 861 (1957); J. D. Morrison, Н. Е. Stanton, J. Chem. Phys., **28**, 9 (1958). <sup>11</sup> Т. Коттрел, Прочность химических связей, ИЛ, 1956; L. Brewer, R. F. Potter, J. Chem. Phys., **21**, 2012 (1953). <sup>12</sup> F. Klages, Ber., **82**, 358 (1949). <sup>13</sup> Г. И. Леви, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, № 2, 157. <sup>14</sup> J. B. Pedley, H. A. Skinner, C. L. Chernik, Trans. Farad. Soc., **53**, 1612 (1957).

Таблица 3

Теплоты образования и атомизации. 25°  
(в ккал/моль)

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}$ —	$\Delta H_{\text{пар}}$	$\Delta H_{\text{обр}}$ —	$\Delta H_{\text{ато-мизации}}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$	24	12	12	2494
$(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Sn}_2$	52	15	37	3396
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$	106			
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$	137			



Я. А. УГАЙ, Ю. Я. ДОЛГОВА и Т. А. ЗЮБИНА  
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОЕДИНЕНИЕ  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$

(Представлено академиком И. И. Черняевым 20 I 1961)

В связи с систематическим исследованием полупроводниковых соединений сурьмы с элементами второй группы периодической системы тщательной проверке подвергнута система  $\text{Cd} - \text{Sb}$ . По литературным данным <sup>(1)</sup>, кадмий с сурьмой образуют лишь два соединения:  $\text{CdSb}$  и  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$ . Первое соединение считается стабильным, а второе — метастабильным.

Система  $\text{Cd} - \text{Sb}$  нами изучена методами термо- и рентгенографии, микроструктуры и микротвердости, электропроводности и термо-э. д. с. Сплавы для измерения электропроводности и термо-э. д. с. готовили из кадмия, содержащего примесей не более  $5 \cdot 10^{-3}\%$ , и сурьмы марки Су000. Для других исследований применялся кадмий марки Кд0 и сурьма марки Су00. Точность взвешивания  $10^{-4}$  г.

Всего изучено три серии сплавов, изготовленных сплавлением компонентов в откачанных до  $7 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. пирексовых ампулах. Ампулы нагревали до  $650^\circ$  и тщательно перемешивали расплав в течение 5 час. перевертыванием и встряхиванием ампул при температуре  $500-550^\circ$ . Первая серия сплавов охлаждалась на воздухе, вторая — вместе с печью со скоростью  $1-1,5^\circ$  в 1 мин. Сплавы третьей серии подвергались недельному отжигу при различных температурах (от  $250$  до  $420^\circ$ ) в зависимости от состава. Контрольный химический анализ показал, что в принятых нами условиях получения и термообработки сплавов их состав отвечает составу по синтезу. Точность определения сурьмы и кадмия порядка  $0,05\%$ . Было исследовано более 20 различных составов (свыше 60 образцов сплавов), особенно подробно вблизи соединений  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  и  $\text{CdSb}$ .

Термограммы записывались на пирометре Курнакова ФПК-55 с применением схемы для программного терморегулирования. Условия термографирования были одни и те же для всех сплавов: откачанный сосудик Степанова, масса образца и эталона, скорость нагрева печи, сопротивления к простой и дифференциальной термопарам и т. д. Для составов в области кристаллизации  $\text{CdSb}$  и  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$  кривые охлаждения записывались в атмосфере сухого углекислого газа с применением соответствующих затравок.

Рентгеновские исследования проводили по методу Дебая — Шеррера. Рентгенограммы снимали в стандартной камере с диаметром  $57,3$  мм.

На основе анализа кривых нагрева и охлаждения сплавов всех серий, а также результатов расшифровки рентгенограмм, исследования микротвердости и микроструктуры, электропроводности и термо-э. д. с. построена диаграмма состояния системы  $\text{Cd} - \text{Sb}$  (рис. 1). Не обсуждая диаграмму состояния в целом, нам хочется лишь обратить внимание на наличие нового соединения  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$  ( $44,9$  вес. %  $\text{Sb}$ ). Соединение  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$  плавится конгруэнтно при температуре  $460^\circ$ .

Микроструктура соединения  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$  (рис. 2) подтверждает полную его однородность; она отлична от микроструктуры других фаз системы. Для сравнения на том же рис. 2 приводим микроструктуру сплава  $30\% \text{Sb} + 70\% \text{Cd}$ , где на темном фоне эвтектики видны крупные кристаллы  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$ -соединения, наиболее близкого по составу к обсуждаемому соединению  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$ . Микротвердость  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$  оказалась равной  $180$  кг/мм<sup>2</sup>, она не совпадает с микротвердостью соединений  $\text{CdSb}$  и  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$ .

К статье Я. А. Мзай, Ю. Я. Долговой и Т. А. Зюбиной, стр. 856

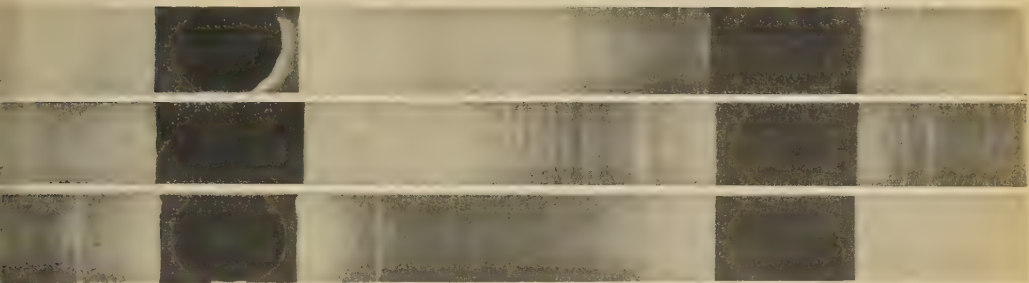


Рис. 3. Дебаергаммы соединений: *a* —  $\text{CdSb}$ ; *b* —  $\text{Cd}_3\text{Sb}_2$ ; *v* —  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$

К статье М. Г. Колпакова, стр. 979

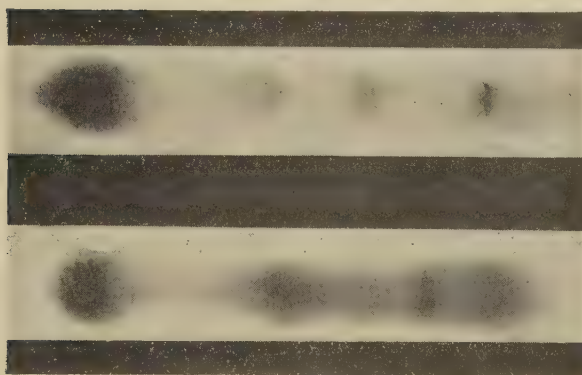


Рис. 1. Электрофореграммы плазмы крови: верхняя — кролика, нижняя — кошки



В отличие от других соединений системы Cd — Sb соединение  $Cd_4Sb_3$  получается при быстром охлаждении (сплавы первой серии). Вообще из всех систем Cd — Sb соединение  $Cd_4Sb_3$  получается наиболее просто и легко. В этой связи интересно отметить, что на диаграмме «состав — высота пика дифференциальной записи» <sup>(2)</sup> соединению  $Cd_4Sb_3$  отвечает острый максимум. Для построения этой диаграммы мы брали высоту экзотермического пика дифференциальной записи, отвечающую кристаллизации на кривых охлаждения различных составов.

На рис. 3 приведены дебаграммы для трех соединений:  $CdSb$ ,  $Cd_3Sb_2$  и  $Cd_4Sb_3$ . Обращает на себя внимание резкое отличие в расположении и интенсивности дифракционных линий для  $Cd_4Sb_3$ . Следовательно, рентгенография также подтверждает существование соединения  $Cd_4Sb_3$  как самостоятельного химического индивида.

Промер линий рентгенограмм, а также анализ характера изменения  $\sin^2\psi$  показывает, что соединение  $Cd_4Sb_3$  имеет тетрагональную решетку предположительно структурного типа рутила с параметрами  $a = 8,1 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,0 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1,6$ . Соединение же  $CdSb$  кристаллизуется в ромбической системе, а  $Cd_3Sb_2$  — в моноклиной <sup>(3)</sup>.

В чистом виде соединение  $Cd_4Sb_3$  представляет собой серебристо-серые, блестящие, очень хрупкие кристаллы. Излом у него раковистый, похожий на излом германия. Уже по внешнему виду  $Cd_4Sb_3$  сильно отличается от других соединений системы Cd — Sb. Кристаллы  $Cd_4Sb_3$  хорошо травятся в смеси азотной кислоты и перекиси водорода. При нагревании на воздухе соединение  $Cd_4Sb_3$  окисляется меньше, чем другие фазы системы Cd — Sb. Его удельная проводимость при комнатной температуре  $20 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Наибольшее значение термо-э. д. с., которое мы наблюдали для него, равно  $420 \text{ мВ/град}$ . При повышенных температурах термо-э. д. с. сильно снижается. Температурная зависимость электропроводности у соединения  $Cd_4Sb_3$  — типично полупроводниковая.

По методу Бриджмена <sup>(4)</sup> были получены монокристаллы (контроль: лауэграммы) нового соединения  $Cd_4Sb_3$ . Рассматривая поверхность монокристаллов  $Cd_4Sb_3$ , можно заметить спирального типа ступеньки (рис. 4), образование которых рядом ученых трактуется как результат роста вдоль винтовой дислокации с большим вектором Бюргерса. Отметим, что образование спиральных ступенек наблюдается и при росте кристаллов со слоистой структурой. Почти все соединения, на которых наблюдаются подобные ступеньки, дают при быстром охлаждении более крупные кристаллы. Нами экспериментально установлено, что с ростом скорости охлаждения величина кристаллов  $Cd_4Sb_3$  сильно увеличивается.

Наконец, представляет определенный интерес способность соединения  $Cd_3Sb_2$  растворять избыточные количества сурьмы против стехиометрии. С понижением температуры область однородности на основе  $Cd_4Sb_3$  суживается, и выделяется избыточная фаза. При комнатной температуре  $Cd_4Sb_3$  растворяет до 2% сурьмы. В то же время это соединение практически не растворяет избыточный кадмий. Как чистое соединение  $Cd_4Sb_3$ , так и твердые растворы сурьмы в нем имеют дырочную проводимость (по знаку термо-

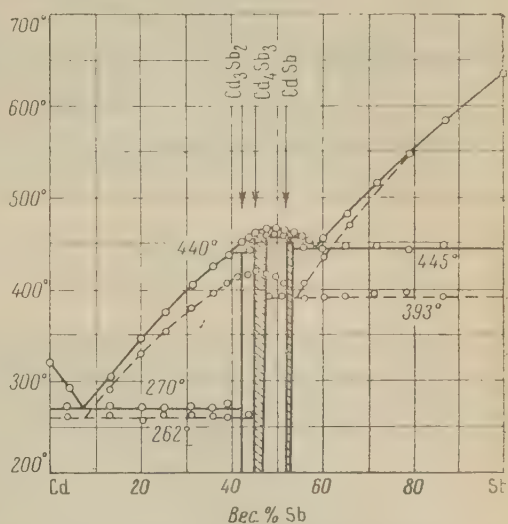


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Cd — Sb (по данным авторов)



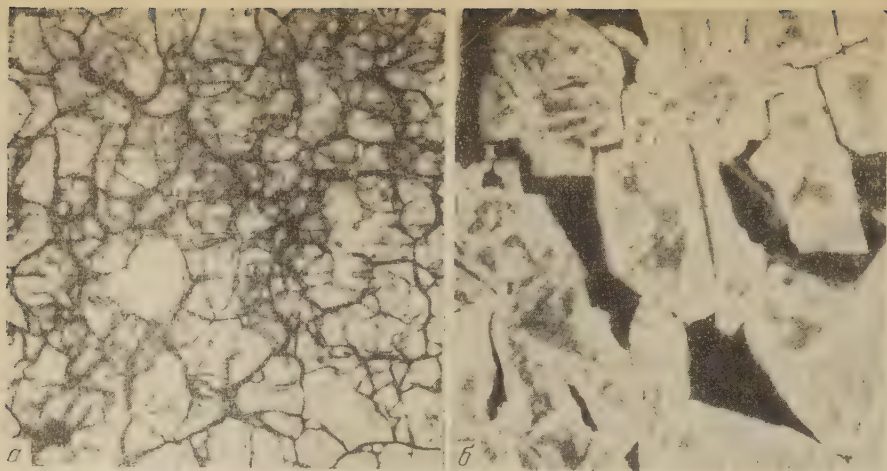


Рис. 2. *а* — микроструктура состава, отвечающего соединению  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$ , *б* — микроструктура состава 70%  $\text{Cd}$  + 30%  $\text{Sb}$



Рис. 4. Спирального типа ступеньки на монокристалле  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$

э. д. с.). В противоположность этому соединение  $\text{CdSb}$  с избытком сурьмы обладает электронной проводимостью<sup>(5)</sup>.

Таким образом, на основании изложенного выше экспериментального материала можно сделать однозначный вывод об объективном существовании соединения  $\text{Cd}_4\text{Sb}_3$ , аналогично соединению  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  в системе  $\text{Zn} - \text{Sb}$ <sup>(1)</sup>.

Воронежский  
государственный университет

Поступило  
15 I 1961

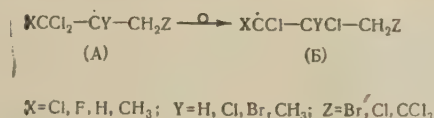
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Хансен, Структура бинарных сплавов, 2, 1941. <sup>2</sup> Я. А. Угай, Ю. А. Баслык, ДАН, 101, № 2, 281 (1955). <sup>3</sup> Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, 1950, стр. 570. <sup>4</sup> В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, 1953, стр. 338. <sup>5</sup> А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, 1957, стр. 474.

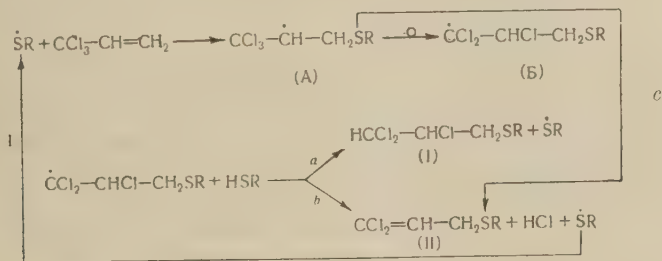
Член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА, А. Б. ТЕРЕНТЬЕВ,  
Р. Г. ПЕТРОВА и академик А. Н. ЕСМЕЯНОВ

# ПЕРЕГРУППИРОВКА РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ РЕАКЦИЙ ТИОЛОВ С ПОЛИГАЛОИДПРОПЕНАМИ

Двумя из авторов данной статьи с сотрудниками открыта перегруппировка радикалов типа А в радикалы типа Б в растворе (1):



Нами в предыдущем сообщении (2) приведена аналогичная перегруппировка, наступающая в процессе реакции тиофенола и бензилмеркаптана с 1,1,1-трихлорпропеном, которую мы описали схемой 1:



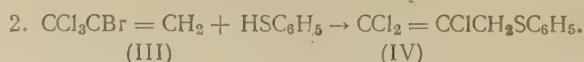
В случае тиофенола преобладает направление *a*, в случае бензилмеркаптана — направление *b*. В настоящем исследовании мы изучили взаимодействие некоторых тиолов с 1,1,1-трихлорпропеном и 1,1,1-трихлор-2-бромпропеном.

При взаимодействии *n*-гексилмеркаптана с 1,1,1-трихлорпропеном удалось выделить только непереломанный продукт строения  $\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{SC}_6\text{H}_{13}$ -*n* (направление *b*, схема 1). Поскольку тиофенол имеет значительно большую константу переноса (при полимеризации стирола), чем алкилмеркаптаны (3), то кажется естественным связать факт преобладания направления *a* в случае тиофенола и направления *b* в случае бензил-, в особенности, *n*-гексилмеркаптанов с большей эффективностью тиофенола как переносчика цепи реакции.

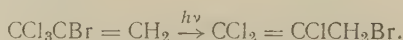
Менее эффективный переносчик цепи реакции, увеличивая продолжительность жизни радикала А (или Б), способствует стабилизации радикала посредством отщепления атома хлора.

На примере реакции тиофенола с 1,1,1-трихлор-2-бромпропеном удалось показать, что радикалы, содержащие группировку  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_2\dot{\text{C}}\text{BrCH} <$ , реагируют даже с таким энергичным переносчиком цепи реакции как тиофенол по направлению *b* (схема 1), с отщеплением брома и образованием непереломанного

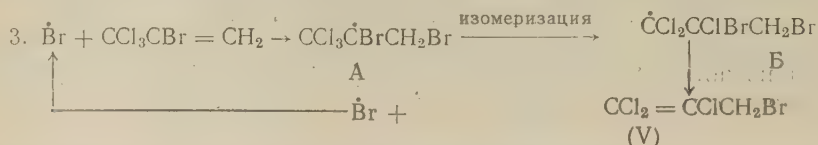
ных соединений. Тиофенол реагирует с 1,1,1-трихлор-2-бромпропеном по схеме 2:



Как было ранее показано двумя авторами данной статьи и В. Н. Костом (4), 1,1,1-трихлор-2-бромпропен при освещении у.-ф. светом (или при хранении на рассеянном свете) изомеризуется в 1,1,2-трихлор-3-бромпропен-1:



Был доказан цепной радикальный механизм этой реакции и предложена следующая схема для описания изомеризации:



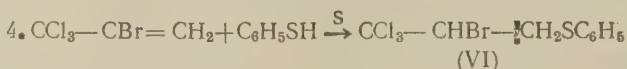
Можно утверждать, что образование непредельного сульфида IV (схема 2) не обязано предварительной изомеризации трихлорбромпропена по схеме 3 с последующим замещением аллильного брома в 1,1,2-трихлор-3-бромпропене-1 на группу RS. В специально проведенном опыте, в котором 1,1,1-трихлор-2-бромпропен не нацело прореагировал с тиофенолом, было доказано, что непрореагировавший трихлорбромпропен имеет строение 1,1,1-трихлор-2-бромпропена.

Кроме того, было показано, что заведомый 1,1,2-трихлор-3-бромпропен-1 не взаимодействует с тиофенолом в условиях, аналогичных реакции тиофенола с 1,1,1-трихлор-2-бромпропеном.

Можно думать, что тиофенол ингибирует изомеризацию по схеме 3, связывая бром, и реакция направляется целиком по схеме 1 б.

Исследование реакции тиолов с 1,1,1-трихлорпропеном не дает возможности выяснить, образуются ли непредельные сульфиды II (схема 1) из перегруппированных радикалов (путь б) или из перегруппированных радикалов (путь с). В противоположность этому в реакции тиофенола с 1,1,1-трихлор-2-бромпропеном непредельный сульфид IV (схема 2) мог образоваться только из перегруппированных радикалов.

Если реакцию 1,1,1-трихлор-2-бромпропена с тиофенолом проводить в присутствии элементарной серы (являющейся, как известно, ингибитором гомолитического и катализатором гетеролитического присоединения тиолов к непредельным соединениям (5)), то присоединение идет без перегруппировки по схеме 4:



аналогично тому, как это имеет место в случае реакции тиофенола с 1,1,1-трихлорпропеном (2).

Порядок присоединения тиофенола к бромтрихлорпропену подтверждается отсутствием в и.-к. спектре вещества VI полос поглощения, характерных для метильной группы.

1. Взаимодействие тиофенола с 1,1,1-трихлор-2-бромпропеном. а) Смесь 25 г (0,11 моля) 1,1,1-трихлор-2-бромпропена и 15 г (0,14 моля) тиофенола освещалась лампой накаливания (150 в) при 105 — 110° в течение 3 час. Затем реакционная смесь была промыта раствором соды, водой и высушена. После отгонки исходных продуктов получено 15,6 г 2,3,3-трихлорпропен-2-ил-фенилсульфида с т. кип. 112° при 1 мм,  $n_D^{20}$  1,5995,  $d_4^{20}$  1,3888. Найдено  $MR$  62,40,  $C_9H_7Cl_3S_4F$ . Вычислено 62,36 (выход 55% от теории).



При окислении сульфида перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты получен 2,3,3-трихлорпропен-2-ил-фенилсульфон с т. пл. 93 — 94°. Проба смешанного плавления с заведомо полученным образцом (см. опыт 6) депрессии температуры плавления не дала.

б) Опыт проведен аналогично предыдущему, но без освещения. После разгонки получены фракции: I, т. кип. до 55° при 10 мм, 7,8 г; II, т. кип. 120° при 1,5 мм, 12,9 г,  $n_D^{20}$  1,5993,  $d_4^{20}$  1,3917 (выход 46% от теории).

Вещество I фракции кипятили 2 часа с 7 г диэтиламина в 15 мл метанола. После обычной обработки получено 2,9 г 3,3-дихлор-2-бромпропен-2-ил-диэтиламина с т. кип. 54,5 — 55° при 0,5 мм,  $n_D^{20}$  1,5093,  $d_D^{20}$  1,4080. Хлоргидрат, т. пл. 144°. Лит. данные (4): т. кип. 68—69° при 2 мм,  $n_D^{20}$  1,5080,  $d_4^{20}$  1,4060. Хлоргидрат, т. пл. 144°.

Часть продукта II фракции была окислена перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте. Получен 2,3,3-трихлорпропен-2-ил-фенилсульфон, с т. пл. 93 — 94°. Проба смешанного плавления с заведомо полученным образцом депрессии температуры плавления не дала.

2. Взаимодействие тиофенола с 1,1,1-трихлор-2-бромпропеном в присутствии серы. Опыт проведен аналогично предыдущему, но с добавкой 2 г элементарной серы. Получено 14 г 3,3,3-трихлор-2-бромпропилфенилсульфида с т. кип. 155° при 2 мм. Выход сырого сульфида (который, по-видимому, загрязнен элементарной серой) 38% от теории. Продукт был очищен и идентифицирован в виде сульфона; 3 г сульфида окислены перекисью водорода в среде ледяной уксусной кислоты; получено 2 г 3,3,3-трихлор-2-бромпропилфенилсульфона (выход 61% от теории), т. пл. 85° (из спирта).

Найдено %: С 29,81; 29,69; Н 2,22; 2,16;  
C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>BrSO<sub>2</sub>. Вычислено %: С 29,45; Н 2,18

3. Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с *n*-гексилмеркаптаном. Смесь 22 г (0,15 моля) 1,1,1-трихлорпропена и 11,8 г (0,10 моля) гексилмеркаптана была освещена лампой накаливания (100 в) при 100° в течение 15 час. После отгонки исходных продуктов было получено 6,6 г (выход 30% от теории) 3,3-дихлорпропен-2-ил-гексилсульфида с т. кип. 100° при 2 мм,  $n_D^{20}$  1,4996,  $d_4^{20}$  1,0853. Найдено MR 61,48.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>SEt. Вычислено 61,10.

Найдено %: С 47,78; 47,85; Н 7,49; 7,53; Cl 31,00; 31,10  
Вычислено %: С 47,57; Н 7,05; Cl 31,27

4. Взаимодействие 1,1,1-трихлорпропена с тиофенолом. Смесь 22 г (0,15 моля) 1,1,1-трихлорпропена и 16,5 г (0,15 моля) тиофенола освещалась лампой накаливания (150 в) в течение 5 час. при 110° в токе азота. После обычной обработки получено:

I. 3,5 г 3,3-дихлорпропен-2-ил-фенилсульфида с т. кип. 111 — 113° при 3 мм,  $n_D^{20}$  1,5930,  $d_4^{20}$  1,2755. Найдено MR 58,17. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S4Et. Вычислено 57,49. Выход 10,6% от теории. Сульфен, т. пл. 89° (из спирта). Проба смешанного плавления с заведомо полученным 3,3-дихлорпропен-2-ил-фенилсульфеном (см. опыт 5) депрессии температуры плавления не дала.

II. 11,6 г 2,3,3-трихлорпропилфенилсульфида, описанного нами ранее (2) (выход 30% от теории).

5. Взаимодействие тиофенолята натрия с 1,1,3-трихлорпропеном-1. Из 21 г 1,1,3-трихлорпропена-1 (0,15 моля) и тиофенолята натрия (из 11 г (0,10 моля) тиофенола и 2,3 г металлического натрия) в среде абс. спирта было получено 16,9 г (76% от теории) 3,3-дихлорпропен-2-ил-фенилсульфида с т. кип. 102 — 103° при 1 мм,  $n_D^{20}$  1,5948,  $d_4^{20}$  1,2776. Найдено MR 58,23. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S4Et. Вычислено 57,49.

Найдено %: С 49,18; 46,31; Н 3,76; 3,64  
C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>S. Вычислено %: С 49,31; Н 3,65



Сульфон, т. пл. 88,5 — 89° (из спирта).

Найдено %: С 42,84; 42,93; Н 3,15; 3,24; Cl 28,27; 28,27  
 $C_9H_8Cl_2SO_2$ . Вычислено %: С 43,02; Н 3,18; Cl 28,28

6. Взаимодействие тиофенолята натрия с 1,1,2-трихлор-3-бромпропеном-1. Из 12,5 г (0,06 моля) 1,1,2-трихлор-3-бромпропена-1 и тиофенолята натрия получено 8,1 г 2,3,3-трихлорпропен-2-ил-фенилсульфида (выход 57%), т. кип. 109° при 1 мм,  $n_D^{20}$  1,5998,  $d_4^{20}$  1,3811. Найдено  $MR$  62,80.  $C_9H_7Cl_3S_4$ . Вычислено 62,36.

Найдено %: С 42,54; 42,46; Н 2,82; 2,91  
Вычислено %: С 42,60; Н 2,76

Сульфон, т. пл. 92 — 93° (из спирта).

Найдено %: С 37,87; 37,76; Н 2,46; 2,50  
 $C_9H_7Cl_3SO_2$ . Вычислено %: С 37,86; Н 2,46

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
16 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. хим., 25, № 6, 665 (1956). <sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Р. Г. Петрова, А. Б. Терентьев, ДАН, 127, 575 (1959). <sup>3</sup> Ch. Walling, Free Radicals in Solution, N. Y., 1957, 319. <sup>4</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, ДАН, 113, 828 (1957). <sup>5</sup> O. Jones, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc., 60, 2452 (1938).

А. Б. АЛМАЗОВ

## О СПЕКТРЕ ЭЛЕКТРОНА В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

(Представлено академиком И. В. Тананавым 22 IV 1960)

В теории идеальных кристаллов показывается, что совокупность собственных значений задачи о движении электрона в периодическом поле решетки распадается на зоны, т. е. области энергии, в которых собственные значения располагаются весьма близко друг к другу. Эти области, вообще говоря, разделены интервалами, в которых собственных значений нет совсем. Наличием этих запрещенных зон и объясняется обычно существование полупроводников и изоляторов.

Известны, однако, многочисленные примеры веществ, не обладающих периодической структурой и вместе с тем являющихся полупроводниками или изоляторами. Поэтому существование разрешенных и запрещенных зон есть, по-видимому, следствие каких-то более глубоких причин, чем предположение об идеальной периодичности поля, в котором движется электрон. В тех случаях, когда в малой окрестности почти каждого атома периодичность приблизительно сохраняется (ближний порядок), существование зон есть простое следствие того факта, что при небольших изменениях вида оператора и граничных условий спектр его изменяется достаточно мало <sup>(1)</sup>. В настоящей работе на примере полимера показывается, что спектр может быть зонным и в полностью изотропном теле, когда отсутствует какая-либо упорядоченность и в малых областях.

Обычно <sup>(2)</sup> полимерная цепь из  $N$  звеньев моделируется совокупностью  $N$  векторов одинаковой длины:  $l_1, l_2, \dots, l_N$ . При этом вектор  $l_{i+1}$  получается из вектора  $l_i$  преобразованием

$$l_{i+1} = A_{i+1,i} l_i, \quad (1)$$

где  $A_{i+1,i}$  — матрицы, описывающие вращение. Векторы  $l_i$  располагаются в пространстве так, что конец вектора  $l_i$  совпадает с началом вектора  $l_{i+1}$ . Тогда радиус-вектор  $R_i$ , соединяющий начало вектора  $l_1$  с началом вектора  $l_i$ , равен

$$R_i = \sum_{k=1}^{i-1} l_k. \quad (2)$$

Таким образом, матрицы  $A_{i+1,i}$  целиком определяют цепь.

Для выяснения характера спектра электрона необходимо решить уравнение Шредингера с потенциалом, описывающим поле всех ядер полимера и самосогласованное поле всех других электронов. Волновую функцию электрона в полимере можно построить в общем виде тем же способом, которым это делается при рассмотрении движения электрона в кристаллической решетке <sup>(3, 4)</sup>. Именно, пусть  $\Phi(r)$  — некоторая функция пространственных координат. Определим функции  $\Phi_i(r)$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , так что

$$\Phi_i(r) = \Phi(A_{i,i-1} A_{i-1,i-2} \dots A_{21} r + R_i). \quad (3)$$

Без ограничения общности можно считать функции  $\Phi_i(r)$  ортонормированными. Будем искать решение уравнения Шредингера  $H\psi = E\psi$  в виде ли-

нейной комбинации функций  $\Phi_i(\mathbf{r})$ . Тогда собственные значения суть корни векового уравнения

$$|H_{ik} - E\delta_{ik}| = 0, \quad (4)$$

где  $H_{ik} = \int \Phi_i H \Phi_k dV$ . Согласно теореме Гершгорина <sup>(5)</sup>, корни уравнения (4) лежат в замкнутой области, образованной кругами с радиусами

$$\rho_i(N) = \sum_{h=1}^{N'} |H_{ih}|, \quad (5)$$

где штрих обозначает, что при суммировании слагаемое  $|H_{ih}|$  опускается. Центры этих кругов находятся в точках  $H_{ii}$ . В рассматриваемом случае корни уравнения (4) действительны. Поэтому область, в которой находятся все корни, есть отрезок действительной оси. Таким образом, совокупность собственных значений задачи о движении электрона в поле цепи ограничена сверху и снизу, т. е. образует зону.

Спектр электрона в бесконечной цепочке является зонным тогда, когда существуют пределы:

$$\rho_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \rho_i(N) = \sum_{k=1}^{\infty} |H_{ik}|, \quad (6)$$

при условии, что последовательность величин  $H_{ii}$  ограничена сверху и снизу.

Как для конечной, так и для бесконечной цепочки распределение плотности уровней по зоне может быть самым различным. В частности, внутри зоны могут существовать интервалы, в которых уровней нет совсем. Такое расщепление зон может быть уже при разрушении дальнего порядка <sup>(1)</sup>.

Более подробную информацию о свойствах зоны можно получить, предположив, что матрицы  $A_{i+1,i}$  определены статистически и векторы  $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \dots$  образуют цепь Маркова.

Система функций  $\Phi_i(\mathbf{r})$  не полна. Поэтому для нахождения всех решений уравнения Шредингера нужно исходить из нескольких пробных функций, выбранных так, чтобы совокупность всех решений образовывала полную систему. В зависимости от того, будет ли при этом валентная зона отделена от зоны проводимости более или менее широким интервалом или перекрываться с ней, полимер будет изолятором, полупроводником или металлом.

Таким образом, зонный характер спектра не является специфической чертой периодических структур: при весьма общих предположениях о свойствах гамильтониана и волновых функций оказывается, что у полимеров, не обладающих даже приближенно периодическими свойствами, спектр может быть зонным. Представление о квазимпульсе как о числе, наряду с энергией характеризующем состояния электрона в зоне, можно, конечно, ввести только в случае периодических структур, когда определитель (4) сводится к циклическому определителю. Существование зон у полимеров связано с тем, что корни векового уравнения группируются в некоторой конечной области не только для циклических определителей, но и для значительно более широкого класса вековых уравнений.

Условия (6) существования зон являются достаточными, но не необходимыми.

Многочисленные экспериментальные данные и теоретические соображения указывают на то, что электрические свойства вещества определяются в основном ближним порядком <sup>(1,6)</sup>. При этом под электрическими свойствами понимается вся совокупность характеристик среды, определяющих проводимость: эффективная масса носителей, ширина запрещенной зоны и т. п. Предыдущие рассуждения дают лишь указание на то, что при определенных условиях существование запрещенных зон не связано

ни с какими представлениями об упорядоченности. Поэтому разрушение ближнего порядка может радикально изменить электрические (и вообще электронные) свойства вещества.

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
Академии наук СССР

Поступило  
22 IV 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Б. Алмазов, Сб. Физика твердого тела, 2, 1959, стр. 158.  
<sup>2</sup> М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, М.—Л., 1959. <sup>3</sup> Р. Пайерлс, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1955.  
<sup>4</sup> А. Б. Алмазов, ДАН, 131, № 3, 529 (1960). <sup>5</sup> С. А. Гершгорин, Изв. АН СССР, ОМОН, 749 (1931). <sup>6</sup> А. Ф. Иоффе, Юбилейн. сб. АН СССР, 1, Изд. АН СССР, 1947, стр. 305.



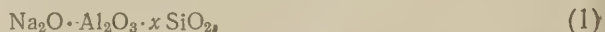
Академик М. М. ДУБНИН

## СОСТАВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК И ПРЕДЕЛЬНЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ ОБЪЕМЫ ДЕГИДРАТИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ

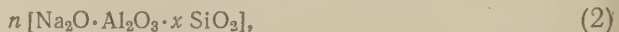
В последние годы все возрастающее практическое применение приобретают синтетические цеолиты типов А и Х в качестве высокоэффективных адсорбентов, в особенности для разделения газовых смесей, глубокой очистки и осушки газов. Цеолиты получают гидротермальным синтезом в виде кристаллов с размерами порядка микрона. В технике цеолиты типов А и Х обычно применяются в виде гранул, таблеток или шариков, состоящих из кристаллического порошка собственно цеолитов и добавок связующих (10—15%). При рациональном способе гранулирования практически инертная в адсорбционном смысле добавка связующего вызывает пропорциональное ее содержанию снижение адсорбционных свойств гранул по сравнению с исходным кристаллическим цеолитом. Поэтому основной научный интерес представляет рассмотрение структурных и адсорбционных свойств дегидратированных кристаллов цеолитов.

Синтетические цеолиты типов А и Х в полностью гидратированном виде представляют собой сплошные кристаллические вещества, обладающие жестким алюмосиликатным скелетом. В результате дегидратации, нацело протекающей в условиях эвакуирования при температуре 350°, в кристаллах цеолитов образуются пустоты или полости строго определенных для каждого типа цеолитов размеров. Эти пустоты составляют первичную пористую структуру дегидратированных кристаллов цеолитов. Параметры первичной пористой структуры (форма, размеры пор и более узких входов в них или «окон») хорошо известны из рентгеноструктурных исследований. Поэтому для дегидратированных цеолитов могут быть вычислены суммарные объемы первичных пор или предельные адсорбционные объемы на основании данных об их химическом составе и кристаллической структуре.

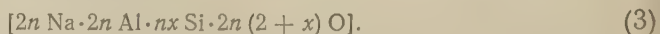
Химический состав дегидратированных синтетических цеолитов А или Х в окисной форме может быть выражен:



где через  $x$  обозначено мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Оба типа цеолита имеют кубические элементарные ячейки кристаллов, параметры которых  $a_0$  (ребро куба) известны из рентгеноструктурных данных. Тогда состав элементарной ячейки в окисной форме выразится:



где число  $n$  приводит в соответствие содержание атомов (ионов) Na, Al, Si и O в алюмосиликатном скелете элементарной ячейки с рентгеноструктурными данными. Состав элементарной ячейки кристалла цеолита согласно (2) можно выразить в атомной форме:



По рентгеноструктурным данным, элементарная ячейка кристалла синтетического цеолита А содержит одну кубооктаэдрическую (содалитовую)

структурную единицу, состоящую из 24 ионов (Al + Si) и 36 ионов О, а также 3 четырехчленных кислородных мостика, общее содержание в которых ионов кислорода составляет 12. Всего в алюмосиликатном скелете элементарной ячейки цеолита А содержится 24 иона (Al + Si) и 48 ионов кислорода (<sup>1-3</sup>).

По аналогичным рентгеноструктурным данным, элементарная ячейка кристалла синтетического цеолита Х содержит 8 кубооктаэдрических единиц, в состав которых входят  $24 \cdot 8 = 192$  иона (Al + Si) и  $36 \cdot 8 = 288$  ионов О. Помимо этого 96 ионов О содержатся в 16 шестичленных кислородных мостиках, приходящихся на одну элементарную ячейку (<sup>3,4</sup>). Всего в элементарной ячейке цеолита Х содержится 192 иона (Al + Si) и 384 иона О. Фурье-анализ не дает возможности определить положения всех ионообменных катионов, а следовательно, и их общие количества в элементарных ячейках цеолитов А и Х.

На основании химического состава элементарной ячейки цеолита в форме (3) и чисел содержащихся в ней ионов (Al + Si) и О, полученных из рентгеноструктурных измерений, можно получить зависимость между  $x$  и  $n$  для каждого типа цеолита. Рассмотрим вывод этого соотношения для примера цеолита Х. Согласно формуле состава элементарной ячейки (3), число ионов (Al + Si) выразится  $2n + nx = 192$  или

$$n(2 + x) = 192. \quad (4)$$

Аналогичным путем мы получим то же соотношение (4), учитывая число ионов кислорода в элементарной ячейке. К тому же выводу мы придем из условия электронейтральности элементарной ячейки, содержащей положительные ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$  и отрицательные ионы  $\text{O}^{2-}$ :

$$2n \cdot 1 + 2n \cdot 3 + nx \cdot 4 = 384 \cdot 2, \quad (5)$$

из которого вытекает формула (4).

Согласно (4) для цеолита NaX следует:

$$n = \frac{192}{2 + x}. \quad (6)$$

Аналогичная формула для цеолита NaA имеет вид:

$$n = \frac{124}{2 + x}. \quad (7)$$

В табл. 1 содержатся в качестве примеров характеристики состава и параметры элементарных ячеек кристаллов цеолитов типов А и Х фирмы Линде по данным различных исследователей. Приведенные в таблице фор-

Таблица 1

Цеолит	Лит. источник	$x$	$n$	$a_0, \text{А}$	Формула типа (3) элементарной ячейки
NaA	(1)	2,00	6	12,32	12 Na · 12 Al · 12 Si · 48 (O)
	(3)	2,00	6	12,30 ± 0,01	12 Na · 12 Al · 12 Si · 48 (O)
	(2)	1,87	6,205	12,273 ± 0,003	12,40 Na · 12,40 Al · 11,60 Si · 48 (O)
NaX	(3)	2,8	40	24,91 ± 0,02	80 Na · 80 Al · 112 Si · 384 (O)
	(4)	2,67	41,11	24,94	82,22 Na · 82,22 Al · 109,78 Si · 384 (O)

мулы цеолитов удовлетворяют рентгеноструктурным данным по общему содержанию ионов (Al + Si) и ионов О в элементарных ячейках кристаллов. Очевидно, значения  $n$  имеют характер среднестатистических величин.

По данным таблицы, основное различие химического состава алюмосиликатных скелетов цеолитов А и Х заключается: 1) в разном относительном содержании ионов Al и Si, входящих в алюминиевокислородные и кремне-

кислородные тетраэдры, из которых построены кубооктаэдрические структурные единицы и 2) в разной взаимной связи кубооктаэдрических единиц — при помощи четырехчленных кислородных мостиков в цеолите А и соответственно шестичленных кислородных мостиков в цеолите Х. Так, кубооктаэдрическая единица цеолита А содержит  $12\text{Al}^{3+}$ ,  $12\text{Si}^{4+}$  и  $36\text{O}^{2-}$ , а кубооктаэдрическая единица цеолита Х  $10\text{Al}^{3+}$ ,  $14\text{Si}^{4+}$  и  $36\text{O}^{2-}$ . По  $12\text{O}^{2-}$  из расчета на одну кубооктаэдрическую единицу в цеолитах А и Х принадлежат кислородным мостикам. Избыточные отрицательные заряды кубооктаэдрических единиц и отвечающих им кислородных мостиков компенсируются  $\text{Na}^+$ , что и определяет их число в цеолите.

Переменные значения  $x$  и, в частности, немного меньшие 2 для NaA можно объяснить: 1) по Барреру для NaA <sup>(2)</sup> окклюзией молекул  $\text{NaAlO}_2$  в полостях цеолита и 2) с нашей точки зрения своеобразным изоморфным замещением части кремнекислородных тетраэдров в кубооктаэдрических структурных единицах на алюминиевокислородные тетраэдры. Конкретными примерами кубооктаэдрических единиц с различным относительным содержанием ионов Al и Si являются кубооктаэдры цеолитов NaA и NaX. Мы допускаем возможность небольших отклонений от правила Лёвенштейна для NaA ( $x < 2$ ), которые должны проявиться в пониженной стабильности алюмосиликатного скелета цеолита.

Такое изоморфное замещение несущественно сказывается на параметрах  $a_0$  элементарных кристаллических ячеек. Так, параметр  $a_0$  NaX из расчета на одну кубооктаэдрическую единицу ( $24,92 : 2 = 12,46 \text{ \AA}$ ) очень мало отличается от величин  $a_0$  для NaA, приведенных в таблице.

В некоторых случаях, в особенности для образцов цеолитов, полученных в лабораторных условиях, отношение чисел атомов Na и Al, по данным химического анализа, несколько ниже единицы, обычно не более чем на 10%. Не исключено, что это является результатом ионного обмена малой доли  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}^+$ , обязанного содержанию заметных количеств угольной кислоты в обычной дистиллированной воде, применяемой для промывки кристаллов цеолитов. По предварительным наблюдениям, этот эффект проявляется в большей степени при длительной промывке цеолита.

Известные из рентгеноструктурных данных форма и размеры полостей элементарной ячейки дегидратированных кристаллов синтетических цеолитов типа А позволяют легко вычислить суммарные объемы полостей элементарной ячейки и предельные адсорбционные объемы для единицы массы дегидратированных кристаллов, доступные для адсорбируемых молекул различных размеров. Эта задача является более трудно разрешимой для цеолитов типа Х в связи с расположением центров кубооктаэдрических единиц по узлам кристаллической решетки, характерной для алмаза, т. е. несимметричным расположением полостей в элементарной ячейке. В настоящей работе делается попытка решения этой задачи путем вычисления кажущегося объема кубооктаэдрической единицы по рентгеноструктурным данным для элементарной ячейки цеолита А и учета объемов четырехчленных и шестичленных кислородных мостиков в алюмосиликатных скелетах элементарных ячеек цеолитов А и Х.

В соответствии с моделью алюмосиликатного скелета цеолита NaA <sup>(2)</sup> элементарная ячейка кристалла содержит одну кубооктаэдрическую структурную единицу и 3 отвечающих ей четырехчленных кислородных мостика. С другой стороны, на одну элементарную ячейку приходится одна большая полость практически сферической формы с диаметром  $11,4 \text{ \AA}$  <sup>(1, 2)</sup> и объемом  $776 \text{ \AA}^3$  и одна малая полость внутри кубооктаэдра с диаметром  $6,6 \text{ \AA}$  <sup>(1, 2)</sup> и объемом  $150 \text{ \AA}^3$ . Если  $a_0$  — параметр элементарной ячейки NaA, то кажущийся объем кубооктаэдрической структурной единицы  $V_{\text{ко}}$  в алюмосиликатном скелете цеолита выразится:

$$V_{\text{ко}} = a_0^3 - (776 + 3V_{4\text{м}}), \quad (8)$$

где  $V_{4\text{м}}$  — объем четырехчленного кислородного мостика.



Легко построить модель четырехчленного кислородного мостика, соединяющего через ионы кислорода ионы (Al, Si), находящиеся в вершинах четырехчленных окон смежных кубооктаэдрических единиц. Принимая по (3) длины связи (Al, Si) — O в 1,67 Å и, следовательно, длину стороны четырехчленного окна в 3,34 Å и расположение ионов кислорода мостика в центре прямых, соединяющих ионы (Al, Si) смежных кубооктаэдров, получим при радиусе ионов кислорода в 1,4 Å радиус описывающей окружности для нормального сечения для середины четырехчленного кислородного мостика в 3,7 Å. Если такой кислородный мостик представить в виде цилиндра с радиусом 3,7 Å и высотой, равной диаметру иона кислорода 2,8 Å, то его объем будет составлять 116 Å<sup>3</sup>. Согласно (8) при  $a_0 = 12,273 \pm \pm 0,003$  Å (2), т. е. при объеме элементарной ячейки в 1848 Å<sup>3</sup>, кажущийся объем кубооктаэдрической единицы будет равен 724 Å<sup>3</sup>.

В элементарной ячейке цеолита NaX с  $a_0 = 24,94$  Å (4) и объемом 15513 Å<sup>3</sup> содержатся 8 кубооктаэдрических единиц и связывающих их 16 шестичленных кислородных мостиков. Если  $V_{6м}$  — объем одного шестичленного мостика, то общий объем 8 больших полостей («super-cages»)  $V_6$ , содержащихся в элементарной ячейке, выразится:

$$V_6 = 15513 - 8 \cdot 724 - 16V_{6м}. \quad (9)$$

Согласно аналогичным образом, как и для четырехчленного кислородного мостика, построенной модели шестичленного мостика с теми же параметрами (длины связей (Al, Si) — O, радиус иона кислорода) радиус описывающей окружности для нормального сечения для середины мостика будет составлять 4,8 Å. Если такой кислородный мостик представить в виде цилиндра с радиусом 4,8 Å и высотой, равной диаметру иона кислорода 2,8 Å, то его объем  $V_{6м}$  будет равен 202 Å<sup>3</sup>. Подставляя это значение в формулу (9), получим  $V_6 = 6490$  Å<sup>3</sup>. Только объем этих полостей доступен для большинства молекул адсорбируемых веществ, таких как азот, углеводороды и т. п.

Для молекул воды, помимо больших полостей, доступны через «окна» в кубооктаэдрах их внутренние или малые полости с объемами по 150 Å<sup>3</sup> для каждого кубооктаэдра. Общий объем малых полостей в элементарной ячейке цеолита NaX составляет:  $V_m = 150 \cdot 8 = 1200$  Å<sup>3</sup>. Общий объем полостей элементарной ячейки цеолита NaX, доступных для молекул воды, составит:

$$V = V_6 + V_m = 6490 + 1200 = 7690 \text{ Å}^3. \quad (10)$$

По Барреру, одна элементарная ячейка полностью гидратированного цеолита NaX содержит 256 молекул воды (4). Этому числу молекул воды отвечает объем жидкости нормальной плотности или предельный адсорбционный объем в 7670 Å<sup>3</sup>, практически совпадающий с вычисленным объемом  $V$ .

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность Н. А. Шишакову за обсуждение полученных результатов.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
8 III 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. B. Read, D. B. Breck, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5972 (1956). <sup>2</sup> R. M. Barrer, W. M. Meier, Trans. Farad. Soc., **54**, 1074 (1958). <sup>3</sup> L. Broussard, D. P. Shoemaker, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1041 (1960). <sup>4</sup> R. M. Barrer, F. W. Bultitude, J. W. Sutherland, Trans. Farad. Soc., **53**, 1111 (1957).



С. П. ЖДАНОВ и Е. В. КОРОМАЛЬДИ

## СЕЛЕКТИВНАЯ СОРБЦИЯ НА ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 20 I 1961)

Селективная сорбция, обусловленная молекулярно-ситовым действием адсорбента, обычно считается специфическим свойством пористых кристаллов — цеолитов. Однако исследования сорбции различных веществ, выполненные нами ранее (<sup>1,2</sup>) и в настоящей работе, на пористых стеклах свидетельствуют о том, что способность к избирательной сорбции характерна также и для некоторых пористых стекол, которые проявляют себя как типичные молекулярные сита. Такие пористые стекла могут быть получены в результате выщелачивания в растворах кислот двухкомпонентных щелочносиликатных, а также щелочноборосиликатных стекол определенных составов.

На рис. 1 и 2 приведены изотермы сорбции воды, спиртов, азота и некоторых углеводородов на пористых стеклах №№ 2 и 3, полученных путем обработки 1N HCl калиевосиликатных стекол, отличающихся по содержанию K<sub>2</sub>O. Рис. 3 относится к пористому стеклу № 1, полученному аналогичным образом из натриевосиликатного стекла. Отдельно на рис. 3а показаны изотермы сорбции воды и азота, относящиеся к другому образцу пористого стекла № 1. Измерения адсорбции воды, спиртов и углеводородов производились при 18°, адсорбции азота при —195,6° на весовой (вода, спирты) и объемной (углеводороды, азот) вакуумных сорбционных установках. Образцы пористых стекол \* перед адсорбцией нагревались в вакууме до 100 или 200°.

Кроме CН<sub>3</sub>ОН и С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>ОН была исследована также сорбция С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН. Соответствующие изотермы не приведены на рис. 1—3, так как экспериментальные точки вследствие крайне медленного поглощения С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН не могут считаться вполне равновесными. По этой же причине неравновесными могут быть некоторые точки изотермы сорбции бутанола на стекле № 2.

Количество этанола, поглощенного при  $p/p_s = 0,2$  \*\* пористыми стеклами №№ 1, 2 и 3, составляет приблизительно: 0,042; 0,120 и 0,032 см<sup>3</sup>/г соответственно. Как видно из рисунков и этих данных, вода и метиловый спирт, молекулы которых имеют наименьшие размеры среди других исследованных веществ, в значительно большей степени сорбируются пористыми стеклами, чем более крупные молекулы С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН, углеводородов и особенно С<sub>4</sub>Н<sub>9</sub>ОН. Отсюда следует, что избирательная сорбция, обнаруживающаяся на этих пористых стеклах, обязана наличию в них очень тонких пор, диаметры которых сравнимы с размерами простых молекул. Оценка размеров пор пористых стекол №№ 1 и 3 может быть сделана из данных по сорбции на них воды и азота. Эти пористые стекла, подобно молекулярному ситу Линде 4 А, хорошо поглощают воду и почти совсем не сорбируют азота (при —196°). Очевидно, данные пористые стекла, так же как и пористые кристаллы — цеолиты, должны характеризоваться весьма однородными порами с чрезвычайно узкой кривой распределения их по диаметрам.

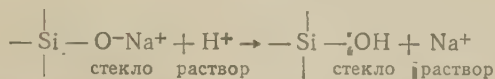
\* Большая часть пористых стекол была получена и любезно передана нам Ю. А. Шмидтом. Авторы выражают ему свою благодарность.

\*\* Выраженное в куб. сантиметрах жидкости нормальной плотности.

Так как диаметр молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  составляет около  $2,8 \text{ \AA}$ , а диаметр молекулы  $\text{N}_2$  — около  $4 \text{ \AA}$ , то диаметры пор этих пористых стекол должны лежать в пределах  $2,8 \text{ \AA} - 4 \text{ \AA}$ . Пористое стекло № 2 обладает порами несколько больших размеров, но и в этом случае они настолько тонки, что большая часть их объема остается недоступной для сравнительно малых молекул  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  ( $d = 5,8 \text{ \AA}$  <sup>(3)</sup>) и углеводородов  $\text{C}_5$ .

Возникает вопрос, как может быть объяснено образование столь однородных пор таких малых размеров в пористых стеклах? Полости и каналы молекулярных размеров, обнаруживающиеся в кристаллах цеолитов, представляют собой пустоты в кристаллической решетке между образующими ее, определенным образом сочетающимися, но недостаточно плотно упакованными кремне- и алюмокислородными тетраэдрическими структурными элементами и их группами. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов, компенсирующие отрицательный заряд алюмокислородных тетраэдрических элементов и находящиеся в этих пустотах, не занимают всего их объема, и значительная часть его остается свободной и заполняется молекулами воды. Удаление воды при нагревании цеолита приводит к освобождению полостей, но не сопровождается какими-либо изменениями в его кристаллической структуре.

Структура щелочносиликатных стекол также образована связанными друг с другом кремнекислородными тетраэдрическими элементами, в пустотах между которыми располагаются катионы щелочных металлов. Однако плотность упаковки кислорода в стеклах настолько велика, что не только занятые щелочными катионами, но и свободные пустоты кремнекислородной сетки стекла остаются недоступными для сорбции даже таких малых молекул, как молекулы воды. Стекла эти делаются пористыми и приобретают способность к поглощению лишь после выщелачивания их путем обработки растворами кислот. Процесс выщелачивания начинается с обмена щелочных катионов стекла на протоны кислоты. Например, для натриевосиликатного стекла этот процесс может быть представлен схемой:



При достаточно большом содержании  $\text{SiO}_2$  в стекле выщелачивание путем обработки стекла растворами кислот не должно сопровождаться разрушением связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в кремнекислородной сетке стекла. В пользу этих представлений может быть высказан ряд достаточно обоснованных соображений <sup>(2, 4, 5)</sup>. Одним из наиболее убедительных подтверждений является получение в результате выщелачивания кристаллического дисиликата натрия ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), кристаллического же гидрата кремнезема — дикремневой кислоты ( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ).

Поэтому образование тончайших каналов в кремнекислородной сетке стекла в результате выщелачивания не может быть отнесено за счет разрывов

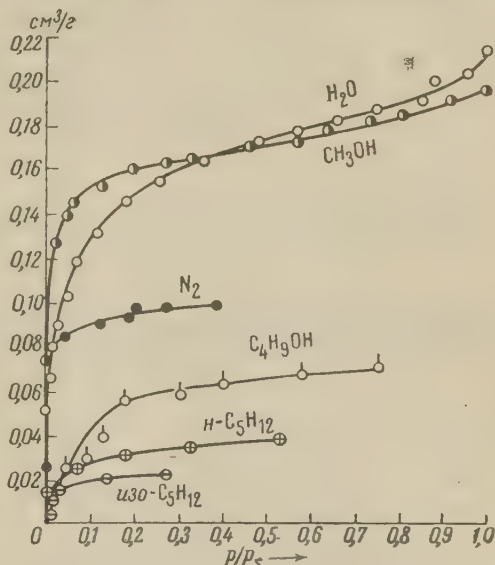


Рис. 1. Селективная сорбция на пористом стекле № 2, полученном из калиевосиликатного стекла

связей Si — O — Si и их перестройки. Возникновение таких каналов в стекле могло бы быть непосредственным результатом извлечения из стекла в процессе выщелачивания крупных щелочных ионов и их замены по приведенной выше схеме на несравнимо меньшие протонны. В этом случае следует ожидать увеличения объема пор с увеличением содержания щелочного окисла в стекле и с увеличением ионного радиуса щелочного катиона. Действительно, обе зависимости могут быть прослежены на пористых стеклах, получающихся в результате выщелачивания литиево-, натриево- и калиевосиликатных стекол разных составов.

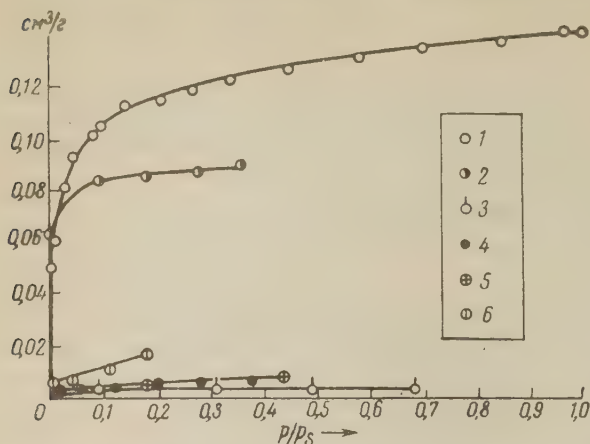


Рис. 2. Селективная сорбция на пористом стекле № 3, полученном из калиевосиликатного стекла. 1 —  $H_2O$ ; 2 —  $CH_3OH$ ; 3 —  $C_4H_9OH$ ; 4 —  $N_2$ ; 5 —  $n-C_5H_{12}$ ; 6 —  $iso-C_8H_{18}$

продуктов выщелачивания, определяемого поции воды, соответственно от 0,062 до 0,076 и 0,157  $cm^3/g$ . Объемы пор пористых стекол, получающихся из калиевосиликатных стекол аналогичных составов, равны соответственно: 0,120; 0,140 и 0,210  $cm^3/g$ . Из литиевого стекла, содержащего 33%  $Li_2O$ , получается пористое стекло с объемом пор 0,068  $cm^3/g$ , т. е. значительно меньше, чем у соответствующего натриевого и особенно калиевого стекла.

Однако объемы пор, определяемые из изотерм сорбции воды, во всех случаях оказываются в 2—3 раза больше суммарного объема катионов, извлекаемых из стекла в процессе выщелачивания. Это обстоятельство обусловлено не только тем, что объем полости, освобождающейся в стекле после ухода в раствор щелочного катиона, должен быть во всех случаях больше собственного объема катиона. Гораздо большее значение имеет здесь вторичный процесс синтеза воды из близко расположенных гидроксидов, образовавшихся в стекле после замещения беспорядочно расположенных щелочных катионов на протоны. Вода, образующаяся таким путем при низких температурах, остается в стекле, но при откачке пористого стекла выделяется уже при комнатной температуре, освобождая некоторый дополнительный объем пор за счет частичного выделения вместе с молекулами воды кислорода стекла, вошедшего в их состав. Представле-

Так, увеличение содержания  $Na_2O$  в стекле с 20 до 25 и 33% приводит к росту общего объема пор предельной величине сорбции

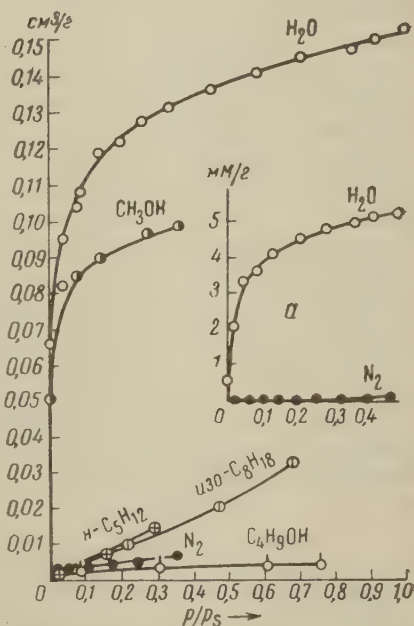


Рис. 3. Селективная сорбция на пористом стекле № 1, полученном из натриевосиликатного стекла. Отдельно (а) приведены изотермы сорбции воды и азота на другом образце пористого стекла № 1



ния о низкотемпературной дегидратации пористых стекол, получающихся путем выщелачивания натриевосиликатных стекол, следуют из анализа кривых дегидратации их в вакууме <sup>(2)</sup>.

Таким образом, появление тончайших каналов молекулярных размеров в щелочносиликатных стеклах в результате обработки их растворами кислот обусловлено извлечением из стекла щелочных катионов, находившихся в пустотах кремнекислородной сетки, и последующим выделением вместе с водой части кислорода, входившего в состав стекла. Пористые стекла, обладающие способностью к селективной сорбции, уступают пористым кристаллам (цеолитам) по объему сорбционного пространства, однако благодаря специфическим особенностям пористых стекол и возможности сознательного управления их структурой, последние могут дополнить и расширить существующий набор молекулярных сит — пористых кристаллов и могут оказаться пригодными для тех случаев разделения смесей, когда пористые кристаллы не могут быть использованы.

Институт химии силикатов  
Академии наук СССР

Поступило  
20 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. П. Жданов, Е. В. Коромальди, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, № 4, 326; 1959, № 5, 811. <sup>2</sup> С. П. Жданов, Диссертация, Инст. хим. силикатов АН СССР, Л., 1959. <sup>3</sup> С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, 1948. <sup>4</sup> Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 778. <sup>5</sup> С. К. Дуброво, Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 4, 597.



В. П. КАРПОВ и А. С. СОКОЛИК

О СВЯЗИ МЕЖДУ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕМ И СКОРОСТЯМИ  
ЛАМИНАРНОГО И ТУРБУЛЕНТНОГО ГОРЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 23 I 1961)

В новой модели турбулентного пламени скорость турбулентного горения непосредственно определяется задержкой воспламенения при смешении свежего и горящего газов <sup>(1)</sup>. В этой связи представляет существенный интерес сопоставление скоростей турбулентного горения с известными кинетическими характеристиками самовоспламенения, например для метана и для пропана — бутана, для которых была отмечена <sup>(2)</sup> различная зависимость задержки самовоспламенения при данной температуре от состава углеводородо-воздушной смеси. При температурах 700 — 750° задержка самовоспламенения для метана сокращается с обеднением смеси, а для пропана и бутана — с обогащением смеси горючим (подробнее см. <sup>(3)</sup>, стр. 73). К сожалению, это, обнаруженное 30 лет назад, принципиально важное различие высокотемпературного самовоспламенения метана и высших углеводородов парафинового ряда не было более детально исследовано.

В настоящей работе намечено сопоставить изменение ламинарной и турбулентной скорости горения воздушной смеси метана, пропана и бутана с изменением задержки самовоспламенения в зависимости от состава смеси, используя метод бомбы постоянного объема. Напомним, что в процедуру определения турбулентной скорости горения в условиях замкнутого объема входит фотографическая регистрация распространения ламинарного пламени для измерения объема ламинарного пламени, дающего эквивалентное повышение давления от сгорания (описание метода см. <sup>(4)</sup>). Скорость ламинарного горения определяется по регистрируемой видимой скорости пламени  $u_v = dr/dt$  из равенства  $u_r = u_v/\varepsilon$ . При этом степень расширения  $\varepsilon$  можно определить как  $\varepsilon \simeq T_{ад}/T_0$ , заменяя фактическую температуру пламени  $T_f$  расчетной адиабатической и пренебрегая изменением числа молей при сгорании  $n/n_0$ .

Поскольку в углеводородных пламенах  $n/n_0 > 1$ , а  $T_f < T_{ад}$ , допускаемая погрешность при замене  $\varepsilon = \frac{T_f}{T_0} \frac{n}{n_0}$  на  $\varepsilon \simeq \frac{T_{ад}}{T_0}$  сглаживается и не выходит за пределы погрешности измерения. Сопоставление хода нормальных скоростей горения  $u_n$  с составом смеси для метана и углеводородов  $C_3$  и  $C_4$  обнаруживает резкое различие в области богатых смесей — для метана значительно более низкие скорости и более низкий верхний предел распространения пламени, чем для пропана и бутана (рис. 1). Поскольку для всех трех рассматриваемых пламен температуры горения  $T_r$  очень близки, а коэффициенты переноса (температуропроводности и диффузии) для богатых метановых смесей выше, чем для пропана и бутана, это различие в нормальных скоростях пламен может быть отнесено только за счет различия скоростей реакции в пламени — значительно более высокой скорости реакции для пропана и бутана по сравнению с метаном.

Еще более резкое различие для тех же двух типов топлив обнаруживается при изменении состава смеси для скорости турбулентного горения  $u_r$ . Как видно из рис. 2, при постоянной абсолютной интенсивности турбулент-

ности  $u'_\Sigma = 4,2$  м/сек \* в области богатых смесей значительно выше и значения  $u_T$ , и предел распространения для пропана и бутана по сравнению с метаном. Наоборот, в области бедных смесей, хотя и в меньшей степени, имеет место заметное повышение  $u_T$  для метана по сравнению с пропаном и бутаном. Соответственно максимум турбулентной скорости для пропана и бутана значительно сдвинут в область богатых смесей (около 120% избытка горючего) по сравнению с метаном, для которого максимум лежит вблизи стехиометрического состава. Аналогичное различие в положении максимума турбулентных скоростей для метано- и бутано-воздушных смесей было отмечено также в работе (5).

Наблюдаемый параллелизм в соотношении скоростей ламинарных и турбулентных пламен для двух типов углеводородов в различных диапазонах составов смесей нельзя, однако, рассматривать как свидетельство того, что само турбулентное горение осу-

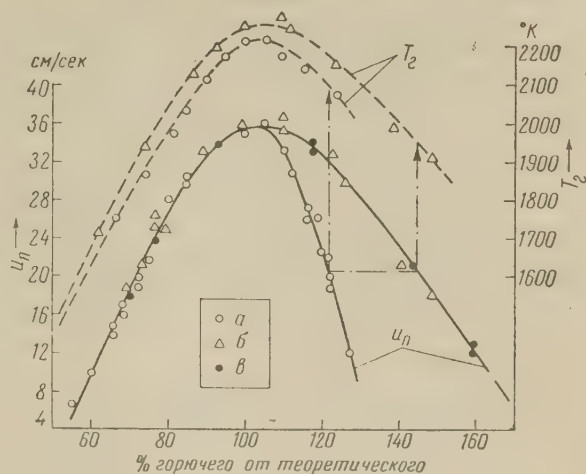


Рис. 1. а — метан, б — пропан, в — бутан

ществляется в ламинарных пламенах, т. е. как косвенное доказательство поверхностно-ламинарной модели. В необоснованности такого заключения легко убедиться, сопоставляя скорости турбулентного горения при изменении нормальной скорости пламени на рис. 3. В диапазоне бедных смесей каждому значению нормальной скорости соответствуют различные скорости турбулентного горения: более высокая для метана и более низкая для пропана и бутана. Отметим, что, в соответствии с рис. 1, для этого диапазона составов данному значению нормальной скорости соответствуют близкие значения температур горения. Таким образом, для бедных смесей скорости турбулентного горения для метана выше скоростей для пропана и бутана при одинаковых значениях  $u_n$  и  $T_r$ .

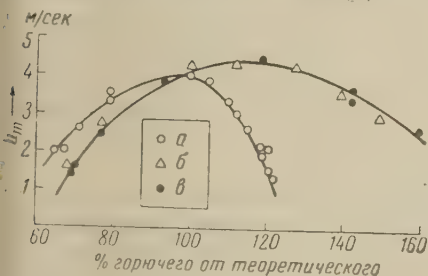


Рис. 2. Обозначения точек см. рис. 1.  
 $u'_\Sigma = 4,2$  м/сек

В диапазоне богатых смесей каждому значению нормальной скорости пламени соответствуют еще более отличные значения  $u_T$ : более низкие для метана и более высокие для пропана и бутана. При этом определённому значению нормальной скорости соответствует более высокая (примерно на 100 — 150°) температура горения для метана, чем для пропана см. рис. 1). Таким образом, в диапазоне богатых смесей для данного значения нормальной скорости скорость турбулентного горения метана оказывается значительно более низкой, чем пропана и бутана, несмотря на более высокую температуру для метана.

Остается поэтому предположить, что существуют какие-то кинетические различия для метана и для высших алканов, которые проявляются и в облег-

\* Определение  $u'_\Sigma$  см. в (4).

чении высокотемпературного самовоспламенения, и в ускорении распространения ламинарных и турбулентных пламен — для метана с обеднением для  $C_3$  и  $C_4$  с обогащением смеси.

Эти кинетические различия, во всяком случае, не могут быть связаны со стадией зарождения цепей, поскольку нет никаких оснований предполагать значительное различие в скорости реакции зарождения активных центров для метана и высших алканов. Кроме того, эта стадия, лимитирующая высокотемпературное самовоспламенение углеводородов (о чем см. в <sup>(3)</sup>, стр. 64 и следующие), элиминируется в реакциях ламинарных и турбулентных пламен: во первых, — благодаря диффузии активных центров из зоны с их максимальной концентрацией, во вторых — вследствие турбулентного перемешивания горящего и свежего газов.

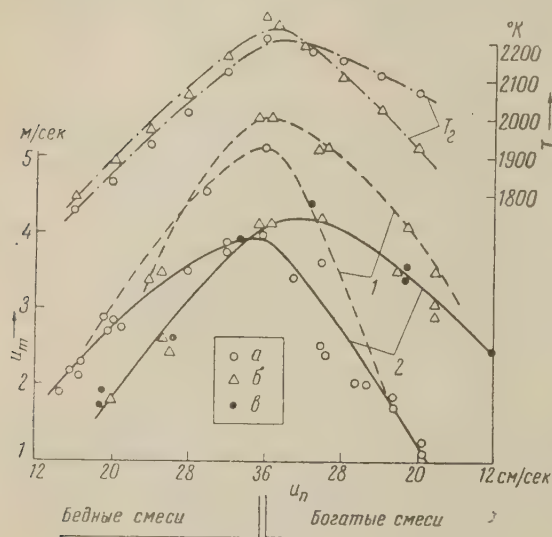


Рис. 3. Обозначения точек см. рис. 1. 1 —  $u_{\Sigma} \sim 5,6$  м/сек; 2 —  $u'_{\Sigma} \sim 4,2$  м/сек

по-видимому, через одну и ту же реакцию:  $H + O_2 \rightarrow HO + O$ , как это отмечено в <sup>(3)</sup> (стр. 188 и следующие) и в <sup>(1)</sup>.

Остается принять, что различие характеристик самовоспламенения для метана и алканов  $C_3$  и  $C_4$  и скоростей ламинарных и турбулентных пламен в зависимости от состава смеси определяется различием для этих двух типов углеводородов в стадии продолжения цепи, т. е. что именно скорость реакции в этой стадии возрастает с обеднением смеси для метана и с обогащением смеси для высших алканов. Приобретает поэтому особый интерес исследование механизма этой стадии и в процессе высокотемпературного самовоспламенения и в развитии реакции в пламенах. Из приведенных результатов также следует, что в ламинарном и турбулентном пламенах реакция развивается в аналогичных условиях перемешивания горящего и свежего газов и поэтому по сходному механизму, но с принципиально различным механизмом распространения реакции — в ламинарных пламенах через непрерывный молекулярный перенос тепла и вещества, в турбулентных — через турбулентное перемешивание.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
17 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. С. Соколик, В. П. Карпов, ДАН, 129, № 1 168 (1959). <sup>2</sup> С. А. Найлор, R. W. Wheeler, J. Chem. Soc., 1931, 2456; 1933, 1240. <sup>3</sup> А. С. Соколик, Самовоспламенение, пламя и детонация в газах, Изд. АН СССР, 1960. <sup>4</sup> В. П. Карпов, Е. С. Семенов, А. С. Соколик, ДАН, 128, № 6 1220 (1959). <sup>5</sup> K. W. Ohl, L. Shore, Ind. and Eng. Chem., 47, 828 (1955).



И. Е. НЕЙМАРК и В. М. ЧЕРТОВ

## АДСОРБЦИОННЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАДИКАЛОМ С КИСЛЫМИ ФУНКЦИЯМИ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 25 I 1961)

Придание силикагелю специфичности в отношении адсорбции тех или иных веществ, например с кислыми или основными свойствами, может значительно расширить области его применения. В связи с этим перспективным является химическое модифицирование силикагелей органическими радикалами с различными функциональными группами. Замещение гидроксильных силикагеля радикалами с кислыми или основными свойствами может привести к созданию новых типов ненабухающих ионообменников и катализаторов кислотноосновных реакций. В этом направлении нами ранее <sup>(1)</sup> были синтезированы силикагели с основными свойствами.

Таблица 1

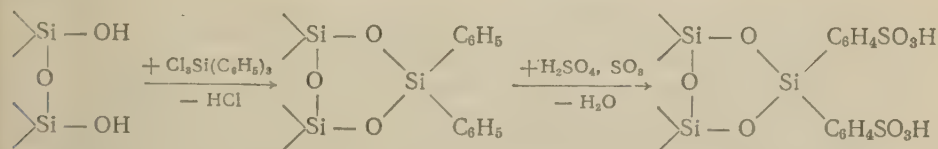
Основные характеристики силикагеля и аэросила

Образец	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$S$ , м <sup>2</sup> /г	$r$ , Å	ОН, мэкв/г
Силикагель	1,0	276	56	3,7
Аэросил	—	120	—	1,27

В данной работе была поставлена цель получить силикагели, модифицированные радикалом с кислыми функциями, что должно было сообщить ему специфичность в отношении адсорбции веществ с основными свойствами. В качестве такого радикала с четко выраженными кислыми свойствами была выбрана сульфо-группа.

Для модифицирования применялся однородно-крупнопористый силикагель, полученный в лаборатории, а также высокодисперсный препарат непористого кремнезема — аэросил; их основные характеристики приведены в табл. 1. Величина удельной поверхности была определена из изотерм адсорбции метанола, содержание структурной влаги — термическим методом.

Сульфирование силикагеля и аэросила проводилось в две стадии. Вначале образцы, высушенные в вакууме в течение 2 час. при 200°, фенилировались; для этого они обрабатывались дифенилдихлорсиланом. При этом происходило взаимодействие гидроксильных групп адсорбентов с дифенилдихлорсиланом, в результате чего с поверхностью образца ковалентно связывались фенильные группы. Во второй стадии модифицирования фенильные группы, находящиеся на поверхности, подвергались сульфированию серной кислотой. После сульфирования образцы тщательно отмывались дистиллированной водой от кислоты и сушились при 180 — 200°. Процессы, проходящие при модифицировании, могут быть изображены следующей схемой \*:



В результате на поверхности силикагеля и аэросила часть гидроксильных групп оказывалась замещенной сложным поверхностным соединением с сульфо-группой. Количество присоединенных фенилсилильных групп оп-

\* Возможны и другие схемы взаимодействия дифенилдихлорсилана с поверхностью (см., например, (2)).



ределялось по привесу, сульфогрупп — по результатам ионного обмена и химическому анализу. Ионообменные свойства сульфированных образцов характеризовались величиной обменной статической емкости по данным обмена из 1N водного раствора NaCl (3). Одновременно при этом фиксировалось рН равновесного раствора, установившееся в результате обмена Н сульфогрупп на  $\text{Na}^+$  раствора; рН определялось с помощью индикаторного стеклянного электрода.

Таблица 2

Ионный обмен на исходном и сульфированном силикагеле и аэросиле из 1 N раствора NaCl (рН исходного раствора 6,6)

Образец	Величина обмена, $\mu\text{экв/г}$	рН равновесного раствора
Силикагель	11,2	4,0
Сульфосиликагель	510	1,8
Аэросил	6,3	4,3
Сульфоаэросил	250	2,1

рН около 4 обмен уже становится заметным, но его величина на несколько порядков меньше, чем на сульфированном силикагеле. Так, для сульфосиликагеля величина обменной статической емкости составила 510  $\mu\text{экв/г}$

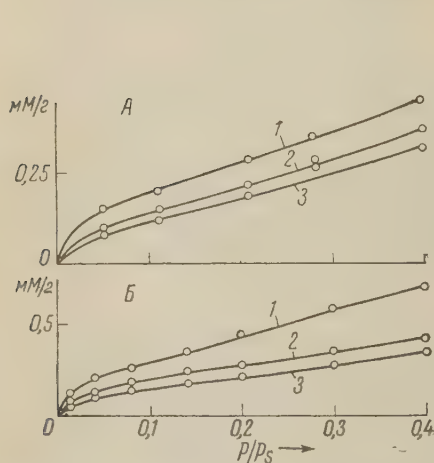


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров гептана (А) и бензола (Б) при 20° на исходном (1), сульфированном (2) и фенилированном (3) аэросиле

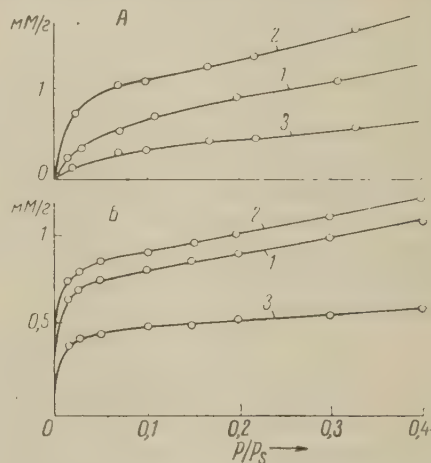


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров метилового спирта (А) и диэтиламина (Б) при 20° на исходном (1), сульфированном (2) и фенилированном (3) аэросиле

при рН равновесного раствора 1,8, а для исходного силикагеля величина ионного обмена при рН 4,0 составляла лишь 11,2  $\mu\text{экв/г}$ .

Таким образом, наличие на поверхности силикагеля и аэросила ковалентно связанной с ней сильноокислой ионогенной сульфогруппы обуславливает ионный обмен на таких образцах и в сильноокислых средах, где водород наружной обкладки двойного слоя силикагеля вследствие значительно меньшей его протонизации по сравнению с водородом сульфогруппы не способен к диссоциации и обмену.

Изменение адсорбционных свойств в результате модифицирования может быть вызвано изменением как пористости сорбентов, так и химической природы их поверхности. Для того чтобы при изучении адсорбционных свойств сульфированных образцов отделить влияние пористости, был ис-

следован непористый препарат кремнезема — аэросил. На исходном, фенилированном и сульфированном образцах аэросила были сняты изотермы адсорбции паров бензола, гептана, метилового спирта и диэтиламина. Эти данные представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рисунков, фенилирование аэросила вызвало существенное уменьшение адсорбции всех применявшихся паров. Иная картина наблюдается на сульфированном аэросиле. Изотермы адсорбции бензола и гептана расположены лишь несколько выше изотерм на фенилированном аэросиле (это объясняется частичным разрушением фенилсилильного покрытия при сульфировании), а изотермы адсорбции метилового спирта и диэтиламина лежат выше не только фенилированного, но даже исходного аэросила.

Уменьшение величины адсорбции бензола и гептана на сульфированном и фенилированном аэросиле связано с уменьшением дисперсионной компоненты вандерваальсова взаимодействия. Это обусловливается главным образом отдалением адсорбирующихся молекул от поверхности адсорбента вследствие замены гидроксильных группами более крупными фенилсилильными или сульфофенилсилильными группами (<sup>5-10</sup>). Для бензола этот эффект усиливается уменьшением энергии электростатического взаимодействия с гидроксильными группами. Увеличение адсорбции метилового спирта и диэтиламина на сульфированном аэросиле по сравнению с фенилированным и исходным связано с взаимодействием молекул этих веществ с находящимися на поверхности сульфо-группами. Известно, что кислородсодержащие соединения, такие как спирты, эфиры, а также азотсодержащие органические основания могут взаимодействовать с сильными минеральными кислотами (<sup>11</sup>). Такое взаимодействие, очевидно, имеет место и на сульфированном аэросиле, так как сульфо-группа обладает свойствами сильной минеральной кислоты. Об этом может также говорить тот факт, что при десорбции с сульфированных образцов величина необратимого связанного диэтиламина и метанола оказывается большей, чем у фенилированного и исходного. Следовательно, адсорбция  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  на сульфированном аэросиле носит характер хемосорбции. Для этих молекул сульфо-группы являются активными адсорбционными центрами, вследствие чего адсорбция метанола и диэтиламина увеличивается. Для молекул  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  сульфо-группы не являются такими центрами, и это приводит к уменьшению адсорбционного потенциала модифицированного аэросила по парам этих веществ.

Таким образом, модифицируя силикагели органическими радикалами с кислотными или основными функциями, можно получить специфические адсорбенты и катализаторы. Сульфосиликагели могут, в частности, применяться в качестве ненабухающих ионообменников в сильнокислых средах. Благодаря тому, что каркасом таких ионитов является термостойкий силикагель, они могут работать при более высоких температурах, при которых состав обычных синтетических ионообменных смол подвергается деструкции (<sup>12</sup>).

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук СССР

Поступило  
23 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. Е. Неймарк, В. М. Чертов и др., ДАН, 132, 1356 (1960). <sup>2</sup> Л. Г. Ганиченко, М. М. Дубинин и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1355. <sup>3</sup> А. А. Ванпейдт, А. А. Васильев, О. И. Охрименко, Сборн. Теория и практика применения ионообменных материалов, Изд. АН СССР, 1955, стр. 110. <sup>4</sup> Б. П. Никольский, О. Н. Григоров, ДАН, 50, 325 (1945); К. Г. Миессеров, ЖОХ, 4, 947 (1954); С. J. Papan, J. Phys. Chem., 57, 284 (1953). <sup>5</sup> И. Ю. Бабкин, З. С. Васильева и др., ДАН, 129, 131 (1959). <sup>6</sup> И. Ю. Бабкин, А. В. Киселев, ДАН, 129, 357 (1959). <sup>7</sup> В. М. Дубинин, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 739. <sup>8</sup> А. В. Киселев, А. Я. Королев и др., Колл. журн., 22, 671 (1960). <sup>9</sup> K. N. Ebert, Monatsh. f. Chem., 88, 275 (1957). <sup>10</sup> М. М. Дубинин, Е. Г. Куковская и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 588. <sup>11</sup> Т. И. Темникова, Курс теоретической основы органической химии, Л., 1959, стр. 211. <sup>12</sup> H. L. u. x, Anorganisch-chemische Experimentierkunst, Leipzig, 1959, S. 262.

Ю. А. СОРОКИН и С. Я. ПШЕЖЕЦКИЙ

## ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРАЗИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА АММИАК В ЖИДКОМ И ТВЕРДОМ СОСТОЯНИЯХ

(Представлено академиком С. С. Медведевым 20 I 1961)

Изменение фазового состояния вещества, как известно, в ряде случаев заметно проявляется в ходе радиационно-химических реакций. Хорошо известны различия между газовой фазой и жидкой, меньше исследованы различия между жидкой и твердой фазами. Однако сопоставление имеющихся ограниченных данных для процессов в этих фазах, например для радиолитического распада углеводов, затруднено тем, что эти исследования проводились большей частью при различных температурах. Поэтому наблюдаемые эффекты могли быть связаны как с различиями в свойствах жидкой и твердой фаз, так и с разницей скоростей тех или иных стадий, обусловленных различием температур.

Очевидно, влияние фазового состояния на протекание радиационно-химических процессов интересно исследовать прежде всего при небольшой разнице температур. Существенно также, чтобы реакции не отличались большой сложностью и можно было связать наблюдаемые эффекты с изменением условий для тех или иных первичных или вторичных элементарных процессов. Такой реакцией является образование гидразина при облучении аммиака.

Мы исследовали образование гидразина в жидком и твердом аммиаке под действием  $\gamma$ -излучения. Некоторые данные, интересные с точки зрения особенностей влияния фазового состояния на процесс, приводятся в этом сообщении.

Облучение аммиака производилось в кварцевых ампулах на источник  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  активностью  $2 \cdot 10^4$  Ки. Интенсивность излучения варьировалась в пределах 25—790 г/сек. Величина поглощенной энергии определялась при помощи ферросульфатного дозиметра. Продолжительность облучения была от 10 до  $10^4$  мин.

После облучения аммиак удалялся испарением. Гидразин определялся фотокалориметрическим методом в солянокислом растворе *n*-диметиламинобензальдегида. Точность определения этим методом гидразина была порядка  $10^{-1}$  мг/мл.

Зависимость величины выхода гидразина от температуры приведена на рис. 1.

С понижением температуры в жидкой фазе выход гидразина возрастает. Однако при переходе через температуру замерзания аммиака ( $-78^\circ$ ) выход гидразина падает; в твердой фазе выход приблизительно на порядок меньше, чем в жидкой. Таким образом, переход из жидкого в твердое состояние ведет к скачкообразному изменению выхода гидразина. Температурная зависимость выхода гидразина в жидкой фазе соответствует энергии активации 3—4 ккал/моль.

Наблюдаемое влияние фазового состояния можно объяснить изменением условий для образования радикалов  $\dot{\text{N}}\text{H}_2$ .



По-видимому, главные реакции, ведущие к образованию гидразина, это следующие:

1.  $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \begin{cases} \text{NH}_2 + \text{H} \\ \text{NH} + \text{H}_2 \end{cases}$
2.  $\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$
3.  $\text{NH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4$

Концентрация радикалов  $\text{NH}_2$  зависит от процесса обратной рекомбинации атомов водорода со «своими» радикалами  $\text{NH}_2$ . В жидкости облегчен выход атома водорода от «своего» радикала  $\text{NH}_2$  по сравнению с твердой фазой. В этом, по-видимому, заключается одна из причин более эффективного образования гидразина в жидкой фазе.

Если такое объяснение справедливо, то какой-либо акцептор атомов водорода должен увеличивать выход гидразина. Действие акцептора в твер-

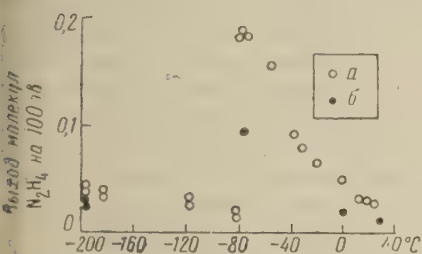


Рис. 1. Зависимость энергетического выхода гидразина от температуры. Время облучения 4 часа. а — интенсивность  $2 \cdot 10^{16}$  эв/г·сек; б — интенсивность  $4,1 \cdot 10^{16}$  эв/г·сек

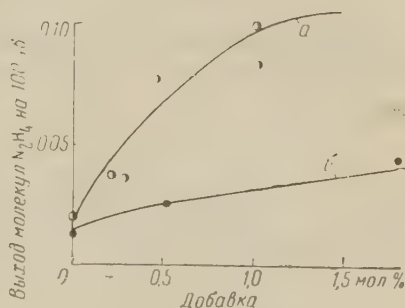


Рис. 2. Зависимость энергетического выхода гидразина от молярного процента добавки в твердой фазе. Интенсивность 200 г/сек. Время облучения 4 часа. Температура — 80°; а — пропилен; б — пропан

дой фазе должно быть сильнее, чем в жидкой, так как в жидкой фазе, благодаря облегченному «отходу» атомов водорода по сравнению с твердой фазой, захват атомов водорода акцептором должен меньше влиять на выход.

Мы провели опыты, применяя в качестве акцепторов атомов водорода пропилен. Результаты этих опытов представлены на рис. 2 и 3. Для того чтобы элиминировать влияние возможных искажений твердой решетки амиака молекулами акцептора, параллельно проводились опыты с добавками таких же количеств пропана, который не является акцептором атомов водорода. На рис. 2 видно, что в твердом амиаке с увеличением количества пропилена выход гидразина растет. Такие же количества пропана не производят аналогичного действия. В жидком амиаке (рис. 3) при добавлении пропилена не происходит увеличения выхода гидразина.

Таким образом, эффект фазы, по-видимому, в первую очередь действительно состоит в том, что изменяются условия для рекомбинации атомов  $\text{H}$  и радикалов  $\text{NH}_2$ . Однако, вероятно, наблюдаемые эффекты не обусловлены полностью только этой причиной.

Очевидно, должно также иметь значение различие в условиях рекомбинации радикалов  $\text{NH}_2$  с образованием гидразина (а также и для реакции радикалов  $\text{NH}$  с молекулами  $\text{NH}_3$ ). Условия жидкой фазы, видимо, более благоприятны не только для образования радикалов  $\text{NH}_2$ , но и для их взаимодействия, так как подвижность этих радикалов существенна для их рекомбинации. В твердом состоянии такая подвижность отсутствует. Как показывают некоторые данные, в собственно твердой фазе рекомбинации радикалов  $\text{NH}_2$  и тем более реакции радикалов  $\text{NH}$  с  $\text{NH}_3$  почти не происходит. Нужно заметить, что более низкая температура также не благоприят-

	Поглощенная энергия, эв/г	Число частиц на 1 г $\text{NH}_3$	Энергетический выход G, частиц/100 эв
Образование радикалов	$0,37-0,39 \cdot 10^{21}$	$0,53-0,59 \cdot 10^{18}$	0,14
Образование гидразина	$0,35 \cdot 10^{21}$	$0,14 \cdot 10^{18}$	0,038

ствуется этим реакциям. Это следует из сопоставления количества радикалов, определенных методом э. п. р. в твердом аммиаке, с количеством образовавшегося гидразина (табл. 1).

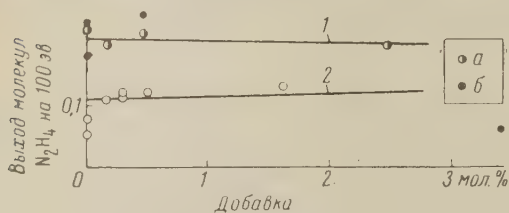


Рис. 3. Зависимость энергетического выхода гидразина от молярного процента добавки в жидкой фазе. Интенсивность излучения 200 г/сек. Время облучения 4 часа. 1 —  $t = -70^\circ$ ; 2 —  $t = -35^\circ$ . а — пропилен, б — пропан

Отрицательная температурная зависимость образования гидразина в жидком аммиаке может зависеть от различных причин. Одной из них могла бы явиться разложение гидразина. Так как при небольших его концентрациях поглощение излучения собственно молекулами гидразина пренебрежимо мало в сравнении с поглощением аммиаком, разложение гидразина должно происходить в основном в результате взаимодействия с промежуточными продуктами радиолитического разложения аммиака, например радикалами  $\text{NH}_2$  или  $\text{NH}$ . Такие реакции имеют температурный коэффициент, обусловленный энергией активации взаимодействия радикалов с молекулами  $\text{N}_2\text{H}_4$  и, следовательно, с повышением температуры будут ускоряться, что и приведет к уменьшению содержания гидразина.

Рассмотрение показывает, что сочетание реакций образования гидразина (например реакции 2) с такими реакциями его разложения приводит к нелинейной зависимости концентрации гидразина от дозы энергии, и при достаточно больших дозах энергии концентрация  $\text{N}_2\text{H}_4$  должна приобрести стационарное значение в результате сравнения скоростей его образования и разложения. Однако эксперимент

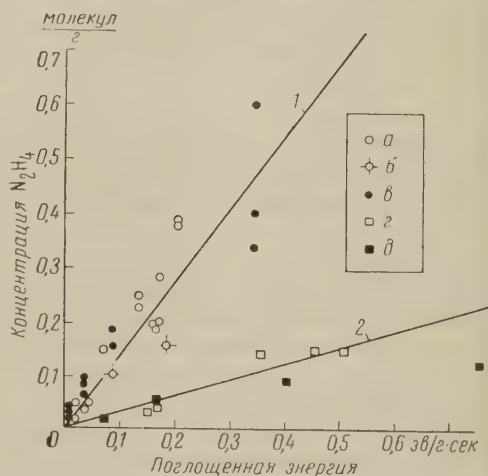


Рис. 4. Зависимость выхода гидразина от поглощенной энергии  $\gamma$ -излучения. 1 — жидкий аммиак,  $t = -75^\circ$ ; а — интенсивность излучения  $1,17 \cdot 10^{16}$  эв/г·сек; б — интенсивность излучения  $4,1 \cdot 10^{16}$  эв/г·сек; а и б варьируется экспозиция; в — постоянная экспозиция, варьируется интенсивность. 2 — твердый аммиак,  $t = -196^\circ$ ; г — интенсивность излучения  $1,17 \cdot 10^{16}$  эв/г·сек; д — интенсивность излучения  $4,1 \cdot 10^{16}$  эв/г·сек; г и д — варьируется экспозиция

тальные зависимости (см. рис. 4) показывают, что в области исследованных доз не наблюдается еще отклонений от линейности.

Другая возможная причина отрицательной температурной зависимости может быть связана с ускорением диффузии радикалов  $\dot{\text{N}}\text{H}_2$  из трэков с повышением температуры и тем самым с уменьшением вероятности их рекомбинаций с образованием  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Такой механизм соответствует значению отрицательной эффективной энергии активации порядка —  $3 \div 4$  ккал/моль.

Величины выхода около 0,2 молекул/100 эв по порядку величины согласуются со значением, определенным ранее одним из нас и Е. В. Большун и И. А. Мясниковым (<sup>1</sup>) при облучении жидкого аммиака быстрыми электронами (около 0,7 молекул/100 эв).

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
20 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. В. Большун, С. Я. Пшежецкий, И. А. Мясников, Сборн. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 184.



В. Г. ФИРСОВ и Б. В. ЭРШЛЕР

## О ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛИ АЛЛЕНА К РАДИОЛИЗУ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(Представлено академиком А. И. Алихановым 23 I 1961)

Уравнения радиоллиза в водных растворах, как правило, записывают на основе модели облучаемого раствора, которая впервые ясно была сформулирована А. О. Алленом <sup>(1)</sup>. Согласно этой модели, радикалы Н и ОН возникают в местах высокой плотности ионизации («горячих точках», по выражению Аллена) и затем частично рекомбинируют, образуя молекулы Н<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О, частично диффундируют в объем раствора, избегая рекомбинации. Определяемые этим первичным процессом начальные выходы Н<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, Н и ОН для  $\gamma$ -излучения Со<sup>60</sup> были впервые надежно установлены также Алленом <sup>(2, 3)</sup>.

Применяя модель Аллена, обычно используют уравнения гомогенной химической кинетики; тем самым, очевидно, допускают следующие два приближения: 1) выходы Н<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, Н и ОН считают не зависящими от состава и концентрации раствора; 2) игнорируют неравномерность пространственного распределения первичных продуктов радиоллиза, т. е. принимают, что Н<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, Н и ОН распределены в растворе равномерно.

Приближение 1) для разбавленных растворов многих слабых акцепторов радикалов для рентгеновского и  $\gamma$ -излучения достаточно хорошо подтверждается и опытом, и теоретическими расчетами модели Аллена, проведенными рядом авторов <sup>((4-7) и др.)</sup> \*. Однако законность приближения 2) никогда экспериментально не проверялась, а теоретически рассматривалась только в работе Б. В. Эршлера и Г. Г. Мясищевой по радиолизу растворов, содержащих Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub> и О<sub>2</sub>.

Одним из нас было показано <sup>(8)</sup>, что при справедливости для радиолитических процессов модели Аллена и уравнений гомогенной химической кинетики должны наблюдаться следующие две закономерности: 1) если для стационарного состояния облучаемого раствора найдены при некоторой интенсивности  $I_1$  поглощаемого излучения кривые зависимости логарифма концентрации всех частиц, находящихся в растворе, от логарифма концентрации какой-либо одной из них, то при переходе к интенсивности  $I_2$  все эти кривые, не меняя формы, сдвинутся параллельно себе на величину  $\lg(I_2/I_1)^{1/2}$  по обеим осям; 2) если для радиолитического процесса найдена при интенсивности  $I_1$  кривая зависимости выхода какой-либо частицы от логарифма концентрации другой частицы, то при интенсивности  $I_2$  эта кривая, не меняя формы, сдвинется по логарифмической оси параллельно себе на величину  $\lg(I_2/I_1)^{1/2}$ . Эти две « $I^{1/2}$ -закономерности» должны наблюдаться при любых реакциях в облучаемом растворе, подчиняющемся модели Аллена, если стационарные концентрации или выходы в этом растворе являются однозначными функциями концентрации какой-либо одной частицы. Другие случаи подробнее рассмотрены в работе <sup>(8)</sup>.

\* Эти теоретические расчеты, кроме того, показали, что модель Аллена хорошо объясняет и зависимость величины начальных выходов от плотности ионизации излучения.

В настоящей работе мы пытались на основе таких  $I^{1/2}$ -закономерностей выяснить применимость приближения 2) модели Аллена к радиолизу растворов солей титана, считая, что приближение 1) к ним применимо аналогично тому, как это установлено для многих других растворов слабых акцепторов.

На рис. 1 приведены две кривые зависимости выхода радиолитического окисления растворов сульфата трехвалентного титана от  $\lg[\text{Ti}^{3+}]$ , полученные в отсутствие кислорода при облучении в кобальтовом источнике. Кривая 1 снята при интенсивности излучения  $I_1 = 0,0364 \cdot 10^{19}$  эв/л·сек, кривая 2 — при  $I_2 = 1,00 \cdot 10^{19}$  эв/л·сек. Измерения показали, что выход окисления вначале медленно возрастает с концентрацией, затем сравнительно круто падает. Как видно из рис. 1, кривые, полученные при двух разных интенсивностях.

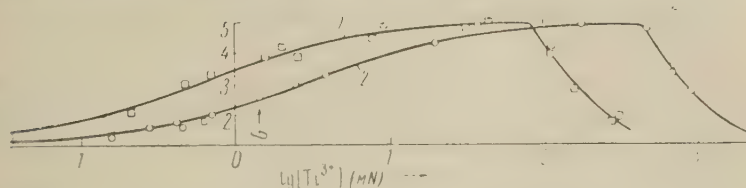


Рис. 1. Выполнение  $I^{1/2}$ -закономерности в растворах солей  $\text{Ti}^{3+}$ . Кривые зависимости  $G$  (количества окисленных ионов  $\text{Ti}^{3+}$  на 100 эв) от  $\lg[\text{Ti}^{3+}]$ , снятые при интенсивностях  $I_1 = 0,0364 \cdot 10^{19}$  эв/л·сек (1) и  $I_2 = 1,00 \cdot 10^{19}$  эв/л·сек (2)

действительно довольно точно совпадают по форме, параллельны и расстояние между ними по логарифмической оси колеблется между 0,70 и 0,72, что с хорошей точностью равно величине  $\lg(I_2/I_1)^{1/2} = 0,72$ . Наличие  $I^{1/2}$ -закономерности в этом случае показывает, что для растворов солей трехвалентного титана модель Аллена является хорошим приближением.

Зависимость выхода от интенсивности излучения является очевидным прямым указанием на взаимодействие между частицами, родившимися в различных треках, а выявление  $I^{1/2}$ -закономерности указывает, что это взаимодействие в данном случае хорошо описывается уравнениями гомогенной кинетики. Очевидно, желательно провести на основе  $I^{1/2}$ -закономерностей более широкое исследование модели Аллена и выявить этим методом те системы, а также интервалы концентраций и интенсивностей, при изучении которых ею можно пользоваться для анализа механизмов радиолитических процессов. Работы в этом направлении нами ведутся.

Институт теоретической и экспериментальной физики  
Академии наук СССР

Поступило  
23 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. O. Allen, J. Phys. and Coll. Chem., **52**, 479 (1948). <sup>2</sup> A. O. Allen, C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, T. W. Davis, J. Phys. Chem., **56**, 575 (1952). <sup>3</sup> A. O. Allen, Rad. Res., **1**, 85 (1954). <sup>4</sup> A. H. Samuel, J. L. Magee, J. Chem. Phys., **21**, 1080 (1953). <sup>5</sup> S. C. Ganguly, J. L. Magee, J. Chem. Phys., **25**, 129 (1956). <sup>6</sup> P. J. Dупе, J. M. Kennedy, Canad. J. Chem., **36**, 1518 (1958). <sup>7</sup> P. J. Dупе, J. M. Kennedy, Canad. J. Chem., **38**, 61 (1960). <sup>8</sup> Б. В. Эршлер, ДАН, **129**, 866 (1959).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Г. Т. АФАНАСЬЕВ и В. К. БОБОЛЕВ

**О ФЛЕГМАТИЗАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 28 XII 1960)

Возможность применения и производства многих взрывчатых веществ (в. в.) зачастую ограничена их высокой чувствительностью к механическим воздействиям. Поэтому особую важность приобретает искусственное понижение чувствительности в. в.

В соответствии с современными представлениями о возникновении взрывчатого разложения при чисто механическом воздействии способы флегматизации в. в. могут быть следующие. Во-первых, понижение температуры плавления, так как при остальных равных условиях чувствительность тем меньше, чем больше разность температур вспышки и плавления <sup>(1)</sup>; это может достигаться, например, для смесевых составов путем создания эвтектических сплавов в. в. Во-вторых, снижение прочностных свойств веществ и изделий, так как максимальная температура разогрева в. в. при пластической деформации определяется давлением, которое развивается в процессе воздействия <sup>(2)</sup>. Максимально достижимое давление в деформируемом образце зависит от предела прочности вещества, структуры образца и условий воздействия. Согласно теории дислокаций, ответственность за разрушение кристаллических тел несут дефекты кристаллов. Поэтому, исследуя процессы дефектообразования в кристаллах в. в. и соответственно подбирая режим технологии (например, условия кристаллизации) и широко используя поверхностноактивные вещества, можно существенно влиять на прочностные качества в. в. и тем самым уменьшить опасность обращения с ними. И в-третьих, понижение чувствительности может быть осуществлено введением малого количества пластифицирующих добавок в дисперсную массу в. в.

До настоящего времени в основном применяется последний метод. Нами поставлены опыты по выяснению флегматизирующей роли пластификатора. Исследовалось поведение при ударном нагружении чистого гексогена и гексогена с 6% церезина. Испытания проводились на копре в приборчике со свободным истечением вещества, предложенном Холево. Давление в процессе удара измерялось тензометрическим способом <sup>(1)</sup>. Из полученных осциллограмм давления по закону сохранения импульса рассчитывалась скорость движения груза во времени и графическим интегрированием скорости находилось изменение толщины слоя в процессе ударного сжатия  $\Delta h$ . Образцы осциллограммы давления и рассчитанной кривой  $\sigma - \epsilon$  ( $\epsilon = \Delta h/h_0$ , где  $h_0$  — начальная высота навески) представлены на рис. 1. Анализ результатов показывает, что весь процесс ударного сжатия можно приблизительно разбить на два этапа. На первом из них происходит деформация вещества при давлениях, характерных для в. в. и для толщины изменяющегося слоя, на втором — остаточный слой сжимается упруго до давления, величина которого обуславливается начальным импульсом груза и долей его, потерянной при деформации вещества. Процессы, происходящие на первом этапе, описываются диаграммами  $\sigma - \epsilon$ . Как видно из рис. 1, в некоторые моменты времени происходит резкий спад давления, что свидетельствует о



разрушении образца. При разрешающей способности нашей съемки (5—10 мсек) падение давления регистрируется как мгновенное. Соответственно падению давления уменьшается толщина слоя между роликами, т. е. при разрушении часть вещества быстро выбрасывается из области сжатия. Для установления природы разрушения в в. в. при ударе в этих же условиях были испытаны тротил, тетрил, тэн, перхлорат аммония, мел чистый и мел с различным добавлением парафина, порох Н, свинец, гексоген с дисперсностью — 10 м и гексоген с плотностью монокристалла. Можно предположить несколько механизмов разрушения: 1) потеря устойчивости сыпучей среды, 2) резкое падение вязкости, подобно тому как это имеет место для твердообразных структур, при высоких давлениях и скоростях, и 3) разрушение навески в целом как кристаллического тела. Учитывая, что разрушения происходят только у тротила, тетрила, тэна, гексогена как монокристаллической плотности, так и дисперсного, перхлората аммония и гексогена с флег-

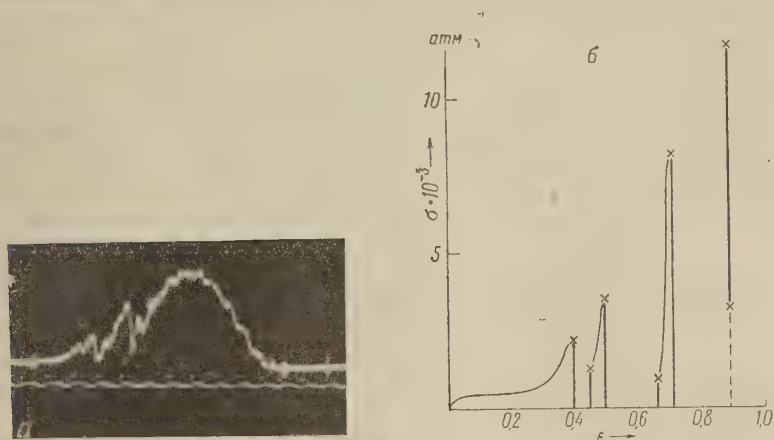


Рис 1. а — осциллограмма давления (верхний луч — процесс, нижний — отметки времени), б — диаграмма сжатия

матизатором и что давление разрушения тем больше, чем прочнее в. в., можно считать, что навеска разрушается в целом как кристаллическое тело.

При испытании в. в. на чувствительность к удару процесс деформации образца характеризуется двумя особенностями, а именно, действием масштабного фактора (5) и повышением температуры вследствие диссипации механической энергии внешнего воздействия. Полагая, что тепло, генерируемое неупругой деформацией, распределяется равномерно в сжимаемом слое, подсчитаем, насколько успеет измениться температура в образце из-за теплопроводности за время деформации  $\tau$ , которое обычно не превосходит 500 — 600 мсек. Оказывается, что температура заметно изменится лишь на расстоянии  $\Delta$  порядка микрона, если коэффициент температуропроводности  $\chi = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$ , так как  $\Delta \cong \sqrt{\chi \tau}$  (5). Таким образом, процесс ударного сжатия можно считать адиабатическим, поскольку толщина деформирующегося слоя  $h \gg \Delta$ .

С продвижением деформации температура в слое растет, и с температурой соответственно уменьшаются предел прочности и предел текучести материала. Вместе с тем уменьшение  $h/d$ , где  $d$  — диаметр ролика, приводит к возрастанию предела прочности образца и предела текучести в силу действия масштабного эффекта. Диаграммы  $\sigma - \epsilon$  отражают результат проявления обоих указанных влияний. Наиболее выраженным пределом на диаграммах и осциллограммах может быть выбрано давление разрушения  $P$ . В процессе каждого удара образец претерпевает, вообще, несколько разрушений. Пренебрегая в первом приближении зависимостью предела прочности от скорости нагружения и учитывая адиабатичность процесса деформации, мы сводим по всем полученным осциллограммам значения давлений раз-

рушения в зависимости от  $h/d$  на один график (рис. 2). При сравнении ходов и расположения кривых гексогена и гексогена с флегматизатором обнаруживаются два эффекта влияния флегматизатора. Так как прочность образцов в том и другом случае определяется гексогеном как кристаллической основой, то давление разрушения для гексогена без флегматизатора должно быть больше. В соответствии с этим находятся значения  $P$  для больших  $h/d$ , т. е. на начальной стадии деформации. Таким образом, флегматизатор ослабляет несущую способность навески. С развитием деформации картина резко меняется вследствие повышения температуры образца. Флегматизированный гексоген сильнее зависит от масштаба и при  $h/d = 0.017$  становится

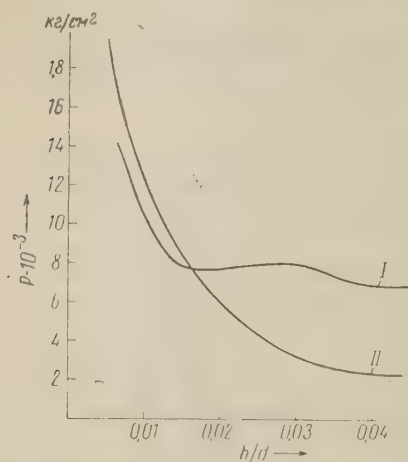


Рис. 2. Зависимость давления разрушения от  $h/d$ . I — гексоген, II — гексоген с флегматизатором

в. в. Зная изотермическую кривую масштабного эффекта, которая снимается в статических условиях, и зависимость предела прочности образца от температуры, можно определить среднюю температуру в. в. как с флегматизатором, так и в его отсутствие из зависимости  $P = P(h/d)$ , построенной по результатам динамических испытаний.

Определение зависимости  $P = P(h/d)$  при ударе может быть рекомендовано как метод для исследования эффективности флегматизации пластификатором. Сопоставление кривых  $P = P(h/d)$  помогает выбрать оптимальное количество определенного пластифицирующего состава для каждой дисперсности. Естественно, что лучшим соотношением компонент будет то наименьшее количество флегматизатора, при котором почти все выделяющееся в процессе деформации тепло генерируется во флегматизаторе. В этом случае частицы в. в. находятся в окружении сильно разогретого вещества и взрыв может инициироваться вследствие контакта в. в. с областью высокой температуры. Поэтому при одинаковых прочих свойствах эффективнее тот флегматизатор, теплоемкость которого больше. Так как роль флегматизатора заключается в том, чтобы не допустить локального разогрева в. в., который мог бы инициировать быструю химическую реакцию, то становится понятным смысл применения в качестве флегматизатора таких добавок, теплопроводность которых много превышает теплопроводность в. в., что приводит к быстрому выравниванию температуры во флегматизаторе.

Рассмотрим, в заключение, флегматизацию в связи с критическим разме

прочнее гексогена, что свидетельствует о том, что температура гексогена в присутствии флегматизатора значительно меньше, чем в случае чистого гексогена. Однако общее количество энергии, поглощенное навеской, которое находится из площади диаграмм  $\sigma - \epsilon$ , для гексогена и гексогена с 6% церезина примерно одинаково. Значит, различие в чувствительности гексогена и флегматизированного гексогена (кривые частоты даны на рис. 3) объясняется тем, что для гексогена с флегматизатором эта энергия генерируется в основном в прослойках пластификатора. Соотношение между количеством тепла, выделяющимся при пластической деформации частиц в. в., и количеством тепла, выделяющимся в пластификаторе, должно зависеть от природы и процентного содержания пластификатора и дисперсности

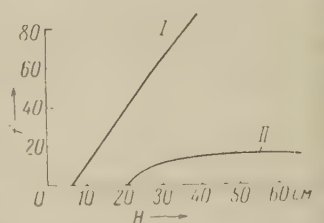


Рис. 3. Кривые частоты гексогена (I) и гексогена с флегматизатором (II), копер К-44-2, груз 10 кг

ом инициирования <sup>(4)</sup>. Пусть для модельного вещества, например для тексогена (моделью может служить и невзрывчатое вещество), установлена связь между оптимальным количеством определенного пластификатора и дисперсностью в. в. Теперь требуется этим пластификатором зафлегматизировать некоторое в. в. Флегматизация должна вестись по отношению к определенным условиям воздействия, которое характеризуется максимальным давлением деформации. Для тех в. в. и условий воздействия, когда необходимым условием возбуждения взрыва является условие критических напряжений <sup>(3)</sup>, дисперсность флегматизируемого в. в. должна быть меньше критического размера инициирования заряда, чтобы взрыв не мог возбуждаться деформацией отдельной частицы в. в. В связи с этим от пластифицирующего вещества требуется хорошая адсорбируемость на поверхности кристалликов в. в. для изоляции частиц друг от друга. Если необходимая дисперсность такова, что потребуется нерентабельное количество флегматизатора, то флегматизации пластификатором должна предшествовать флегматизация по методам, упомянутым вначале, идея которых сводится к повышению критического размера инициирования.

Для в. в., у которых температура вспышки ниже температуры плавления и главным является условие текучести <sup>(3)</sup>, флегматизация пластификатором менее эффективна и введение пластифицирующих добавок может даже увеличивать чувствительность, что, например, имеет место по отношению к азиду свинца <sup>(6)</sup>. Методом флегматизации таких в. в. может быть ослабление кристаллической решетки.

Авторы пользуются случаем высказать глубокую благодарность Л. Г. Болховитинову и И. А. Карпухину за ценное обсуждение затронутых вопросов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
28 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. Г. Болховитинов, Диссертация, М., 1960. <sup>2</sup> Л. Г. Болховитинов, ДАН, **125**, № 3 (1959). <sup>3</sup> Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев, Л. Г. Болховитинов, ДАН, **136**, № 3 (1961). <sup>4</sup> Г. Т. Афанасьев, В. К. Боболев, Л. Г. Болховитинов, ДАН, **136**, № 6 (1961). <sup>5</sup> Л. Д. Ландау, Е. Г. Лифшиц, Механика сплошных сред, М., 1954, <sup>6</sup> К. К. Андреев, Н. Д. Маурина, Ю. А. Русакова, ДАН, **105**, 533 (1955).



А. Д. АРМАНД

## НОВЫЕ ДАННЫЕ О ПОСЛЕДНЕМ ОЛЕДЕНЕНИИ НА КОЛЬСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 14 XII 1960)

Сравнительное изучение развития рельефа Хибинских гор и прилегающей к ним равнины, проводившееся Кольским филиалом АН СССР в 1955—1958 гг., позволило уточнить и дополнить представления прежних исследователей о ходе последнего (валдайского) оледенения на Кольском полуострове.

В истории последнего оледенения Кольского полуострова четко выделяются две стадии. На пространстве от оз. Имандра до Панских тундр известно не менее десяти обнажений с двумя моренами и межморенными отложениями. Верхняя морена обычно слагает дневную поверхность. Флювиогляциальные и озерно-ледниковые межморенные пески из двух обнажений исследовались на диатомовую флору Е. А. Черемисиновой и оказались немymi. Состав погребенной пыльцы и спор из пяти пунктов изучался Р. М. Лебедевой, Е. С. Малясовой и И. М. Покровской (по данным В. В. Шаркова). В четырех случаях отмечено наличие пыльцевых зерен и спор — чрезвычайно бедный комплекс *Betula*, в том числе *paпа*, *Pinus* и *Picea*, почти такое же количество пыльцы травянистых и кустарничковых растений сем. *Gramineae*, *Ericales* и споры *Lycopodium* и др. Ленточные межморенные отложения с бедным составом холодолюбивых диатомовых отмечены Г. И. Горецким на р. Куреньге <sup>(3)</sup>. Приведенные данные позволяют рассматривать отложения, залегающие между двумя моренами, как межстадиальные, а оба моренных покрова — как следы двух стадий оледенения.

Межстадиальные отложения достигают значительных мощностей — до 38 м у оз. Б. Вудъявр (Хибины). Верхняя морена залегает покровом на широкой площади и имеет мощность 2—4 м (до 11 м). По склонам Хибинских гор она распространена до уровня 650—700 м над у. м. (рис. 1), или до 400—500 м относительной высоты. Сказанное свидетельствует, по-видимому, о том, что стадияльные отложения образованы не в результате частных осцилляций края ледника <sup>(3)</sup>, а соответствуют наступанию покрова, достигавшего в районе Хибин мощности 500 м. Ледник предшествующей стадии, по-видимому, имел большие размеры, что подтверждается, в частности, мощностями соответствующих отложений. Поэтому есть основания связывать эрратические валуны, находимые в Хибинах выше 700 м над у. м., с предпоследней стадией последнего оледенения.

Согласно представлениям В. Рамсея <sup>(6)</sup> и Г. Д. Рихтера <sup>(4)</sup>, оледенение в районе Хибин развивалось в следующем порядке: горно-долинные ледники — ледники предгорий — покровный ледник, ледник, надвинувшийся со стороны Скандинавских гор, — ледники предгорий — горно-долинные ледники. Буровая скважина в районе оз. Б. Вудъявр вскрыла отложения горного ледника под двумя моренами последнего ледникового покрова, чем была подтверждена первая часть схемы. Однако в котловине Б. Вудъявра, так же как в низовьях большинства других горных долин Хибинского массива, верхняя морена горных ледников, которую предполагает схема Рам-

и — Рихтера, отсутствует. Под послеледниковыми образованиями или поверхности залегает морена покровного оледенения. Только в верховьях тин она сменяется отложениями горных ледников. Исключение составляет крытая к северу долина р. Кунийок, где горная морена наблюдается всеместно и распространена также за пределами Хибин. Эти данные, полученные в результате валунной съемки, позволяют утверждать, что ледяная предгорных ледников отсутствовала на заключительных этапах последнего оледенения. Ледник типа Маласпина существовал только у северных склонов Хибин.

По данным В. Рамсея (6), Хибин во время последнего оледенения располагались в полосе движения льдов с запада на восток. По К. В. Зворыну и М. И. Лопатникову (2), в результате смещения ледораздела к югу

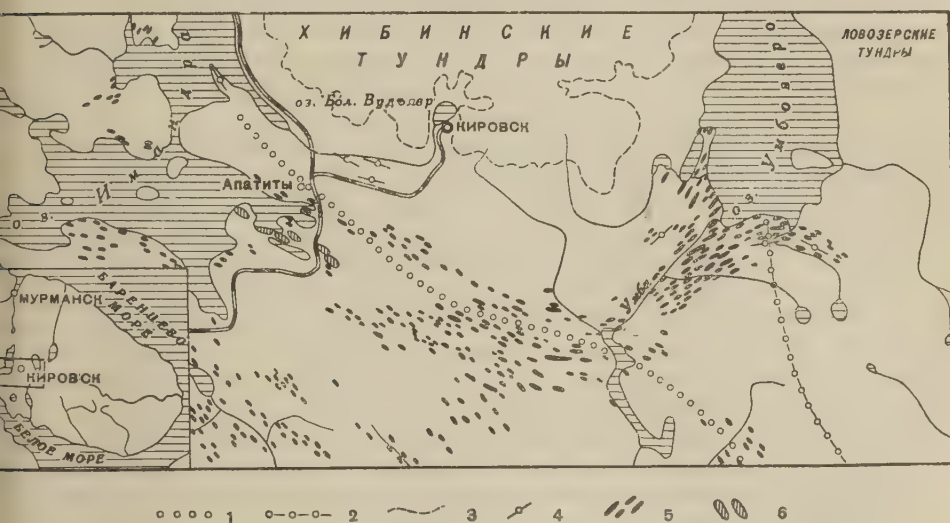


рис. 1. Карта некоторых ледниковых образований валдайского века в районе г. Кировска. 1 — юго-западная граница массового распространения хибинских валунов; 2 — западная граница распространения ловозерских валунов; 3 — граница распространения морены II стадии ледникового покрова в южной части Хибинских тундр; 4 — направление ледниковой штриховки; 5 — друмлины и друмлиноиды; 6 — каменные холмы, включившиеся в гряды «Кейва II»

к концу оледенения ледник изменил направление движения через район Хибин с восточного на северное. Согласно исследованию К. Вирккалы (5), порядок фаз был как раз обратный: сначала к северо-востоку, а затем — к востоку. Наконец, М. А. Лаврова (3) считает, что ледораздел почти все время находился на широте Хибин, что обусловило движение льдов к юго-востоку и северо-востоку от этого массива. Лишь при образовании гряды «Кейва II» у края остаточного ледникового щита Хибин располагались в зоне переноса льдов на юго-запад.

Наши данные о движении покровного ледника основаны на изучении ледниковой штриховки, переноса валунов и ориентировки друмлинов. В исследованном районе основной поток валунов из Хибин и габбро Чуна-тундры распространяется к востоку и восток-юго-востоку. Отдельные хибинские и ловозерские валуны встречаются к югу от коренных выходов (рис. 1). Перенос к юго-западу не обнаружен. Ледниковые штрихи на бараньих лбах оказались ориентированными различно. По пересечениям царапин и их направлениям оказалось возможным выделить следующие пять последовательных фаз движения льдов: 1) к югу, от Хибинских и Ловозерских тундр; 2) к юго-востоку (отмечено у южного конца Умбозера); 3) к востоку;

4) также к востоку, но с местными отклонениями в зависимости от подстилающего рельефа; 5) к югу и юго-востоку (очень слабые следы). Очевидно, 1-я фаза движения — это растекание ледников предгорий (см. выше). 2-я и 3-я фазы соответствуют, по-видимому, I стадии покровного ледника. Движение этого покрова менялось во времени. Фаза восточного перемещения очевидно, совпадала со временем максимального развития покровного ледника. Это следует из того, что, судя по штриховке, погребенные подо льдом Хибинские горы почти не оказывали отклоняющего влияния на направление движения. Наоборот, во время 4-й фазы течение льда подчинялось рельефу, что позволяет связывать ее с менее мощной II стадией ледникового покрова. Штриховку 5-й фазы мы склонны объяснять остаточным растеканием климатически мертвого льда в период его убывания.

С направлением штрихов, отнесенным к 4-й фазе движения льда, полностью совпадает ориентировка друмлинов и друмлиноидов<sup>(1)</sup> в прихибинском районе (рис. 1). Видимо, их образование связано со II стадией ледникового покрова. Распределение этих форм показывает, что при общем движении льда к востоку от основного потока отходили ветви к юго-востоку и по котловинам озер — к северу.

Параллельно друмлинам располагается цепь крупных удлиненных холмов, которые, по-видимому, принимались за окончание гряды «Кейва II»<sup>(3)</sup>. В большинстве случаев они представляют собой камы. Данные о движении льда не согласуются с мнением о краевом характере этих форм.

Изучение приледниковых террас, камов и озов на склонах Хибин позволяет в основном подтвердить ранее сделанный<sup>(2)</sup> вывод о таянии покровного ледника в неподвижном состоянии. Формы конечных морен и зандров горных долинных ледников Хибин показывают, что последние в максимальную фазу развития своими концами примыкали к мертвому льду покрова. Из этого следует, что особого похолодания климата, обусловившего развитие горных долинного оледенения<sup>(6,4)</sup>, не существовало. В момент исчезновения покровных льдов горные ледники уже находились в регрессивной фазе развития.

Собранных данных пока недостаточно для того, чтобы однозначно уяснить изложенные здесь события ледниковой истории Кольского полуострова с историей других территорий. В качестве предположения можно считать кольский интерстадиал соответствующим аллередскому потеплению климата и последующее наступание льдов — верхнедриасовому времени готигляциальной субэпохи.

Кольский филиал им. С. М. Кирова  
Академии наук СССР

Поступило  
13 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Д. Арманд, Изв. Карельского и Кольского фил. АН СССР, № 3, 48 (1958).  
<sup>2</sup> К. В. Зворыкин, М. И. Лопатников, Вестн. Московск. унив., № 5, 14 (1950). <sup>3</sup> М. А. Лаврова, Четвертичная геология Кольского полуострова, М.—Л. 1960. <sup>4</sup> Г. Д. Рихтер, Физико-географический очерк озера Имандра и его бассейна, Л., 1934. <sup>5</sup> K. Virkkala, Bull. Commiss. géol. Finlande, 23, № 155 (1951).  
<sup>6</sup> W. Ramsay, Fennia, 16, № 1 (1898).



ГЕОЛОГИЯ

В. Д. ДИБНЕР

**НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ПАЛЕОГЕОГРАФИИ АНТРОПОГЕНА  
ЗЕМЛИ ФРАНЦА-ИОСИФА В СВЕТЕ ПЕРВЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ  
РАДИОКАРБОНОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ***(Представлено академиком А. Л. Яншиным 12 XII 1960)*

В 1956 г. автором был привезен обломок древнего плавника, обнаруженного на поверхности 10-метровой валунно-галечной террасы южного берега Земли Александры — самого западного из островов Земли Франца-Иосифа (<sup>1</sup>). Этот образец был подвергнут специальному изучению в Радиоуглеродной лаборатории Института археологии АН СССР, руководимой чл.-корр. АН СССР И. Е. Стариком. Как показали физико-химические исследования и пересчеты, произведенные С. В. Бутомо, В. В. Артемьевым, В. М. Дрожжиным и Е. Н. Романовой, относительное содержание изотопа  $C^{14}$  дало возраст  $4250 \pm 90$  лет. Исходя из этой цифры, мы можем сделать вывод о том, что за указанный промежуток времени берега Земли Александры, где 10-метровая терраса выражена почти повсеместно, поднимались со средней скоростью 10 000 мм:  $4250 \approx 2,5$  мм/год. Если экстраполировать полученные цифры в глубь геологических веков, то для более высокой, 20—23-метровой, террасы, наиболее отчетливо представленной как на Земле Александры, так и на многих других островах архипелага, мы получим возраст 8500—10 000 лет, что в общем соответствует границе плейстоцена и голоцена. По своей геоморфологической позиции эта терраса может быть сопоставлена с 31—36-метровыми террасами, изученными А. Яном (<sup>5</sup>) на юге Западного Шпицбергена и Блэйком (<sup>4</sup>) — на Северо-Восточной Земле. В последнем районе упомянутые террасы имеют, по радиоуглеродным данным, возраст 10 000—15 000 лет, что, таким образом, прекрасно совпадает с нашими данными. Следует также предполагать, что близкий возраст имеют наиболее древние из наилучше сохранившихся, а именно 15—20-метровые террасы на островах Новой Земли и Северной Земли, которые Н. Г. Загорской (<sup>2,3</sup>) также относятся к современным (голоценовым) образованиям.

20—23-метровая терраса Земли Александры врезана или прислоняется к экзарационно-аккумулятивному рельефу, представленному грядами северо-восточного простирания, возникшими, как мы уже предполагали (на основании некоторых палеогеографических параллелей с севером Евразии), на последних этапах существования материкового оледенения (<sup>1</sup>). Радиоуглеродные данные, как мы видим, хорошо подтверждают это предположение. Если допустить, что формирование упомянутых гряд происходило около 10 000 лет тому назад, то их по времени следует отнести к последнему предголоценовому наступанию ледников, которое в Западной Европе называют верхнедриасовым, а в Сибири сартанским. Если все это так, то аккумулятивно-экзарационный грядовый комплекс, столь отчетливо выраженный на Земле Александры и прослеживаемый отсюда в северо-восточном направлении на о-ва Земля Георга и Артур, следует синхронизировать и геоморфологически отождествлять с грядами Сальпаусельке на юге Финляндии и грядами Кейв, прослеживаемыми по периферии Кольского полуострова. Гряды на северо-западных островах Земли Франца-Иосифа мы предлагаем

называть грядами Дежнева — по одноименному заливу, у берегов которого они выражены наиболее отчетливо.

Комплекс так называемых «высоких» террас, развитых в основном на центральных островах Земли Франца-Иосифа, где они имеют высоты от 100 до 150 м, отличается от низких (голоценовых) террас очень плохой сохранностью морских отложений, разрушенных в результате последующего наступления фронта оледенения. По этому признаку наиболее низкие из «высоких» террас могут быть сопоставлены с 44 — 77-метровыми террасами Северо-Восточной Земли Шпицбергена, где они датируются радиоуглеродным методом в 36 000 — 39 000 лет <sup>(4)</sup>, т. е. относятся к одному из интервалов вюрмского оледенения. В таком случае еще более высокие береговые линии и связанные с ними морские отложения, описанные недавно А. Яном на высотах до 200 м <sup>(5)</sup> на юге Шпицбергена — в районе Хорнзунда, являются межледниковыми (рисс-вюрмскими).

Научно-исследовательский институт  
геологии Арктики

Поступило  
10 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Д и б н е р, Тр. Инст. геол. Арктики, **91**, 9 (1959). <sup>2</sup> Н. Г. Загорская, Тр. Инст. геол. Арктики, **91**, 20 (1959). <sup>3</sup> Н. Г. Загорская, Северная Земля, Тр. Инст. геол. Арктики, **91**, 113 (1959). <sup>4</sup> W. B l a k e, Canadian Oil and Gas Industry, **12**, № 12 (1959). <sup>5</sup> A. J a h n, Przegląd geograficzny, **31**, suppl., 1959.

А. И. ЖИВОТОВСКАЯ и Г. Ф. ШНЕЙДЕР

## О ВОЗРАСТЕ ЗАУНГУЗСКОЙ СВИТЫ ТУРКМЕНИИ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 3 XII 1960)

Изучение континентальных отложений, широко распространенных в Северных (Заунгузских) Каракумах и получивших название заунгузской свиты<sup>(13)</sup>, начато еще в 1885 г. А. М. Коншиным<sup>(7)</sup>, но до сих пор возраст этой свиты остается спорным.

Почти все исследователи Туркмении так или иначе касались вопроса генезиса и возраста заунгузской свиты. Это было естественно, так как огромная часть севера Туранской низменности покрыта осадками этих отложений. Первоначальные представления исследователей о ее генезисе резко расходились. Длительная дискуссия между А. М. Коншиным, предполагавшим морское происхождение толщи (так же как предполагали Л. С. Берг<sup>(3)</sup> и др.), и А. Д. Архангельским<sup>(1, 2)</sup>, утверждавшим ее континентальный генезис, — закончилась в пользу А. Д. Архангельского, хотя для этого в сущности не было никаких палеонтологических данных, кроме находки раковины *Valvata* sp.<sup>(9)</sup>, найденной в восточной части территории. Этой же точки зрения о происхождении заунгузской свиты придерживаются исследователи и в настоящее время.

Но если в отношении генезиса больше не возникало противоречий, то в отношении возраста свиты нет единой точки зрения и поныне. Мнение А. М. Коншина о плиоценовом возрасте отложений, поддержанное И. В. Мушкетовым<sup>(9)</sup> и Л. С. Бергом<sup>(3)</sup>, претерпело затем существенное изменение в связи со взглядами А. Д. Архангельского<sup>(2)</sup>, который приписывал толще более древний, миоцен-плиоценовый возраст. Положение это повторяют в своих выводах Б. А. Федорович<sup>(14)</sup>, В. В. Прусов<sup>(12)</sup>, А. Д. Данов<sup>(6)</sup>. Но большая часть исследователей придерживаются иных взглядов и ограничивают возраст свиты плиоценом. Так, Н. П. Луппов<sup>(8)</sup> относит ее к нижнему и среднему плиоцену, Б. А. Петрушевский<sup>(11)</sup> — к верхнему плиоцену — акчагылу и апшерону, А. А. Ямнов<sup>(16)</sup> — к акчагылу, М. Н. Грамм<sup>(4)</sup> — к апшерону, А. Г. Эберзин<sup>(15)</sup> — к плиоцену.

Резкое расхождение в определении возраста заунгузской свиты объясняется трансгрессивным залеганием ее на осадках различного возраста — от сармата до палеогена включительно, отсутствием точно датированных покрывающих слоев, а также отсутствием определенных фаунистических остатков. Фауна, до сих пор найденная в этой свите геологами Всесоюзного аэрогеологического треста, была представлена крайне обедненной ассоциацией остракод и находками трудноопределимых остатков костистых рыб (ур. Гечгельды), по которым не представлялось возможным датировать вмещающие их осадки. Бесспорными явились лишь данные, полученные при геологической съемке (Петров, 1951 г.), которыми было доказано залегание (в районе Учтагана) заунгузской свиты на фаунистически охарактеризованных осадках верхнего сармата.

Заунгузская свита рассматривалась как комплекс пестрых по составу, континентальных, частью, возможно, лагунных осадков, которые единообразно всеми современными исследователями подразделялись (снизу вверх) на песчано-глинистые и глинисто-песчаные породы. По данным А. И. Жи-



воговской (\*), проводившей исследования заунгузской свиты, последняя состоит из ряда последовательно наложенных неоднородных по своему генезису пачек (снизу вверх); I — глинистая ленточная, озерная; II — песчано-оолитовая, прибрежно-лагунная; III — глинисто-песчаная, озерно-аллювиальная; IV — песчаная, эоловая. В самых низах этих отложений, в ленточной пачке, в песчаных и алевроитовых прослойках, обнаружены единичные виды пресноводных диатомовых. В песчано-оолитовой пачке были найдены редкие остатки рыб (ур. Учхауз) и фауна остракод. Остракоды встречены в светло-желтых песках с оолитами в обнажении чинка Унгуза близ кол. Ата-Кую.

По определению Г. Ф. Шнейдер (1960 г.), эта фауна представлена видами, характеризующими солоноватоводный, опресненный бассейн: *Cyprideis littoralis* (Brady), *Ilicypris serupulosa* Mandelstam, *Lymnocythere misera* Mandelstam, *Darwinula stevensoni* (Brady et Robertson), *Candona ex gr. obrutchevi* Mandelstam, *Candoniella ex gr. schweyeri* Schneider, *Pseudoeucypris sauingusiensis* Schneider. Этот комплекс, по данным того же исследователя, аналогичен комплексу остракод, обнаруженному в верхней части челекенской свиты Прибалханского района Западной Туркмении.

В вышележащей глинисто-песчаной пачке, помимо остракод (*Cyprideis littoralis* (Brady)), оогоний харовых водорослей, спор и пыльцы древесной, травянистой и водной растительности и обломков костей позвоночных (атлант *Ursus*), встречены гастроподы. Гастроподы были представлены лишь ядрами и обнаружены в слое рыхлого желтого песчаника с мелкой глинистой галькой в чинке Унгуза, в обнажении, расположенном к востоку от кол. Черкезли.

Встреченные крупные экземпляры (1 — 6 см) гастропод определены Г. Г. Мартинсоном как *Viviparus cf. sinzovi* Pavlov и *Planorbis* sp., характеризующие типично пресноводный режим и прибрежную зону водоема. По мнению Г. Г. Мартинсона, аналогичная фауна описана А. П. Павловым (1925 г.) из отложений куяльницкого яруса (средний плиоцен) Южной и Восточной Европы.

Таким образом, обнаруженная в заунгузской свите фауна позволяет относить эти осадки к среднему плиоцену. Комплекс остракод, встреченный в песчано-оолитовой пачке (прибрежно-лагунного происхождения), аналогичен комплексу остракод, выявленному ранее в верхней части челекенской свиты Западной Туркмении, т. е. характеризует верхи киммерийского яруса.

Обнаруженные же в верхах этой свиты (в глинисто-песчаной, озерно-аллювиальной по генезису пачки) гастроподы датируют ее как аналог куяльницкого яруса.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт

Комплексная нефтегазовая геологическая экспедиция

Института геологии и разработки горючих ископаемых

Академии наук СССР

Поступило

2 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Д. Архангельский, Изв. Геол. ком., 23, № 6 (1914). <sup>2</sup> А. Д. Архангельский, Тр. Гл. геол.-разв. упр., в. 12 (1931). <sup>3</sup> Л. С. Берг, Изв. Туркест. отд. Русск. геогр. общ., Результ. Аральск. экспед., в. 9, 1908. <sup>4</sup> М. Н. Грамм, Тез. докл. к совещ. по унифици. стратигр. схем Ср. Азии, 1958. <sup>5</sup> А. В. Данов, Геология СССР, ТуркмССР, 12, ч. 1, 1957. <sup>6</sup> А. И. Животовская, Матер. по геол. и нефтегаз. западн. части Ср. Азии, Сборн. статей ВСЕГЕИ, 1960. <sup>7</sup> А. М. Коншин, Изв. Русск. геогр. общ., 22, в. 4 (1886). <sup>8</sup> Н. П. Луппов, Геология СССР, ТуркмССР, 22, ч. 1, 1957. <sup>9</sup> И. В. Мушкетов, Туркестан, 1, СПб, 1886. <sup>10</sup> А. П. Павлов, Мемуары Геол. отд. любит. естеств., антр. и этногр., в. 5, 1925. <sup>11</sup> Б. А. Петрушевский, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3, 435 (1937). <sup>12</sup> В. В. Прусов, Матер. по региональной геол., Тр. Всесоюзн. аэрогеол. треста, в. 2 (1956). <sup>13</sup> А. Ф. Соседко, Каракумы, Матер. комплексн. экспед. иссл. АН СССР, сер. Туркм., в. 29, 1930. <sup>14</sup> Б. А. Федорович, Сборн. 4, Каракумы, 1934, стр. 51. <sup>15</sup> А. Г. Эберзин, Тр. Совещ. по разраб. унифици. стратигр. шкалы третичных отлож. Крымско-Кавказск. обл., Баку, 1959. <sup>16</sup> А. А. Ямнов, ДАН, 72, № 4 (1950).

П. Ф. ИВАНКИН

**ПРОБЛЕМА ПУЧКОВ МАЛЫХ ИНТРУЗИЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ  
СТРУЙ НА КОЛЧЕДАННО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛЯХ  
РУДНОГО АЛТАЯ***(Представлено академиком Д. С. Коржинским 17 XII 1960)*

Колчеданные медно-цинковые и полиметаллические месторождения Рудного Алтая представляют собой метасоматические залежи, возникшие при воздействии магматогенных гидротермальных растворов на силикатные горные породы. Изучение структур рудных полей и парагенезисов минералов метасоматических пород показало, что крупные, хорошо разработанные рудные зоны возникают при сквозном движении минерализующих растворов через горные породы по определенным каналам. Проникающие с глубин массы растворов, пройдя цикл взаимодействия с вмещающими породами в рудопоглощающей структуре, уходят вверх, уступая место новым порциям растворов (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Таким образом устанавливается непрерывно движущаяся колонна, или струя, растворов, производящая на своем пути метасоматическое изменение пород в определенной зоне, обычно четко ограниченной от вмещающих пород, и последующее отложение в ней сульфидных руд. На крупных рудных полях установлено, что такие зоны при погружениях по простиранию имеют длину до 7—8 км и более, что время как мощности их обычно не превышают 200—300 м. Методика изучения таких протяженных зон, основанная на учении Д. С. Коржинского и А. Г. Бетехтина о метасоматических процессах и рудообразовании (<sup>3</sup>), рассмотрена в отдельной работе (<sup>4</sup>).

Характер воздействия раствора на боковые породы меняется не только в поперечном сечении, но и в направлении движения струи. При этом возникает чрезвычайно растянутая (на много километров) метасоматическая колонка, при реставрации которой выявляются зоны кордиерит-антофилитового, серицито-кварцевого, доломит-хлоритового и кварц-карбонат-базитового замещений и отвечающие им зоны медно-пирротиновой, серноколчеданной, медно-цинковой и различных полиметаллических рудных формаций (<sup>4</sup>). Эти данные убедительно свидетельствуют о том, что минерализующие растворы, приходя с глубин в верхние (девон, карбон) структурно-литологические ярусы, проходят в этих ярусах весьма значительные расстояния в виде компактных струй. С рудными зонами парагенетически связаны дайки средних и кислых магматических пород, которые образуют характерные скопления (рои, пояса) на участках месторождений.

На современной стадии изучения древних горнорудных районов, когда решаются задачи глубинной разведки рудных полей и поиска новых скрытых месторождений, представляет значительный интерес проблема взаимоотношения системы сближенных в пространстве гидротермальных струй и малых интрузий. Эта проблема при достигнутых глубинах разведки месторождений (0,7—1,2 км), естественно, не может быть решена в полной мере. Однако для самой постановки вопроса и рассмотрения отдельных его сторон накоплено достаточно фактического материала на тех крупных рудных полях, которые до указанных глубин изучены детально.

На Березовско-Белоусовском поле площадью около 100 км<sup>2</sup> рудные зоны и малые интрузии образуют крупные группировки, обнаруживающие некоторые общие закономерности строения. В плане лентовидные рудные зоны и пояса даек вследствие сопряжения контролирующих их структурных элементов образуют веерообразные рои. В поперечных разрезах они имеют встречное падение и потому сближаются с увеличением глубины. В продольной вертикальной проекции рудные зоны полого погружаются в одном направлении, и всегда в том, в котором происходит сближение их по простиранию. При изучении взаимоотношений рудных зон и даек одновременно в трех измерениях, например путем построения блок-диаграмм, устанавливаются характерные веерообразные пучки. Гидротермальные зоны (и пояса даек) максимально отстоят друг от друга (до 3 км и более) на современном эрозионном срезе — в концевых частях пучков по восстанию. По мере погружения на глубину они сближаются. Если продолжить эти зоны мысленно, не меняя их направления, за пределы достигнутых бурением глубин, то они сойдутся в один узел. Подобные построения были нами сделаны для 15 крупных зон, образующих Березовско-Новоберезовский, Иртышско-Писаревский и Белоусовско-Глубочанский пучки. Они показали, что области схождения, или корни, пучков находятся на рудном поле на глубинах от 2 до 4 км. Расстояние от предполагаемых корней пучков до мест выхода на эрозионный срез рудных залежей, измеряемое по восстанию структур, т. е. в направлении движения гидротермальных струй, равно 5—8 км. Аналогичные закономерности веерообразного схождения рудных зон и малых интрузий в направлении погружения всей рудноносной структуры наблюдается на Зыряновском <sup>(6)</sup> и некоторых других рудных полях Алтая. Среди уральских колчеданных месторождений типичным примером таких взаимоотношений, судя по опубликованным чертежам, является месторождение им. III Интернационала <sup>(7)</sup>.

Явление пучков для гипабиссальных гидротермально-метасоматических месторождений, связанных с магматическими породами парагенетически вполне закономерно. Причина его состоит в естественном стремлении растворов и магм, находящихся на глубинах под большим давлением, расширяться и рассредотачиваться в виде систем расходящихся струй (конической колонны) при проникновении их в верхние ярусы, где внешнее давление становится ниже давления в самих интродуцирующих магмах и растворах. Возрастание пористости и трещиноватости пород в верхних ярусах, наличие здесь различных сопряженных структур, обрамляющих глубинные разломы <sup>(2, 5)</sup>, обуславливает возникновение пучков. Огромная протяженность пучков вызвана тем обстоятельством, связанным со спецификой герцинской тектоники Рудного Алтая, что поздние магмы и растворы в верхних ярусах встречали на своем пути зоны повышенной проницаемости, полого наклоненные к горизонту <sup>(2)</sup>.

Издавна известно, что рудные столбы некоторых малоглубинных месторождений, в особенности тех, которые заместили известняки, разветвляются вверх и соединяются на глубинах. Это явление, названное Грейтоном Мак-Кинстри рудным пучком <sup>(6)</sup>, во много раз меньше описанного по своим масштабам и иное по существу. Тем не менее и оно свидетельствует о естественном стремлении магматогенных растворов давать расходящиеся вверх струи.

Самые поздние дайки порфиритовых пород, участвующие в строении описанных пучков, имеют внутриминерализационный возраст. Они отделяют время образования пирит-серцит-кварцевых и доломит-хлоритовых метасоматических пород от периода массового выпадения из растворов сульфидов цветных металлов. Поэтому можно предполагать, что парагенетический характер связи эти магматические породы и колчеданные залежи имеют лишь до определенных глубин. Магмы и минерализующие растворы как обособленные фазы проявляются в пределах пучков. Ниже корней пучков они, возможно, образуют гомогенную систему, которая приходит на это



овень из «глубинного магматического очага». Таким образом, корни пучков могут являться теми участками глубинной структуры рудных полей, где совершается дифференциация остаточных магм, обогащенных минерализациями и халькофильными металлами, и происходит их распад на силикатные расплавы, дающие малые интрузии и постмагматические флюиды.

Сравнительное изучение пучков малых интрузий и зон гидротермально-метасоматических пород, вскрытых эрозией (и выработками) на разных уровнях, включая корни пучков, по-видимому, позволит ближе подойти к пониманию так называемых парагенетических связей оруденения с магматическими породами. Этот путь представляется перспективным также для дальнейшего изучения сквозной (межъярусной) зональности сульфидного оруденения <sup>(4)</sup>, в частности для исследования связей между составами месторождений колчеданного типа и составами ассоциированных с ними малых интрузий. Наконец, он может приблизить нас к пониманию тех эмпирических закономерностей, которые выражаются правилом разведчиков: «ищи руду вблизи руды».

Алтайский горно-металлургический институт  
Академии наук КазССР

Поступило  
15 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Бетехтин, Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, Изд. АН СССР, 1955. <sup>2</sup> П. Ф. Иванкин, Полиметаллические месторождения Прииртышья, М., 1957. <sup>3</sup> П. Ф. Иванкин, В. С. Кузубный, Вестн. АН КазССР, № 6, 147 (1957). <sup>4</sup> П. Ф. Иванкин, ДАН, 126, № 4, 838 (1959). К. И. Сатпаев, Геология Лениногорского и Зыряновского рудных полей на Алтае, М., 1957. <sup>6</sup> Г. А. Соколов, Проблемы рудных месторождений, Сборн. статей, М., 1959. <sup>7</sup> Г. Ф. Червяковский, Матер. по геологии и полезным ископаемым Алтае, в. 7, Свердловск, 1958.

Б. А. ИВАНОВ

## ЦЕНТРАЛЬНЫЙ СИХОТЭ-АЛИНСКИЙ РАЗЛОМ (СДВИГ)

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 28 XI 1960)

Центральный разлом является крупнейшей структурой Сихотэ-Алин, прослеживаясь на всем протяжении этой горной страны. Впервые он был выявлен, а затем и более подробно описан Н. А. Беляевским под названием Центрального Сихотэ-Алинского структурного шва. Дальнейшие, более детальные работы подтвердили наличие этой структуры и ряд отмеченных в ней особенностей, но, вместе с тем, показали, что она имеет своеобразные черты, ранее не замеченные, позволяющие по-другому решить вопрос о ее происхождении и времени образования.

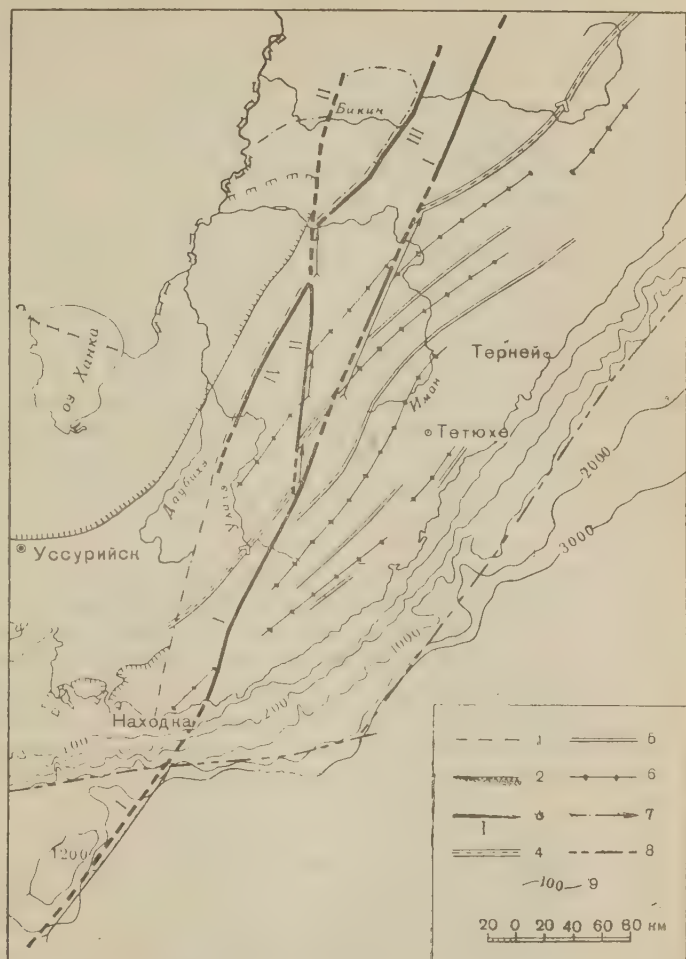
Центральный разлом прослежен в северо-восточном (20—25°) направлении по удивительно прямой линии на протяжении не менее 700 км — с берега моря до вершины р. Хора. Вполне вероятно его продолжение и далее на северо-восток. Морфологически он выражен тем, что к нему нередко приурочены долины рек, отличающиеся также необычной прямолинейностью. Кроме оперяющих и сопровождающих Центральный разлом разрывов, выявлен в последнее время крупный разлом почти меридионального направления, примыкающий к Центральному (рис. 1).

Центральный разлом пересекает границу площади распространения мезозойского комплекса терригенных формаций Сихотэ-Алинской геосинклинали. На имеющихся теперь детальных геологических картах отчетливо видно, что он срезает как палеозойские складчатые структуры, так и складчатые структуры, образованные в мезозойских отложениях. Вместе с тем местами намечается как бы заворот структур с приближением к разлому, например северо-восточные (40—50°) структуры восточного блока становятся более близкими к меридиональным (25 — 35°).

Вблизи же самого разлома местами наблюдается образование оригинальных структур. Литологически более или менее однородный, но разновозрастный комплекс осадочных отложений, например пермских и меловых, в верхней части бассейна р. Ното, к востоку от Центрального разлома, оказывается очень сильно сжатым, представляя собой серию крутопадающих в одном направлении на юго-восток (лишь местами в противоположном направлении слоев алевролита, песчаника, сланца, реже других пород. Между литологически разными слоями часто наблюдаются смещения различной амплитуды. Смещения эти сопровождаются расщеплением и будинажем. По поверностям смещений соприкасаются и разновозрастные свиты. Это затрудняет выявление действительного стратиграфического положения различных толщ. Установить процесс образования такой моноклинальной структуры трудно. Можно лишь предположить, что она образовалась путем крайне сильного сжатия узких линейного типа опрокинутых в одну сторону складок, в крыльях которых произошли смещения по тектоническим поверхностям, субпараллельным осевым плоскостям складок. В конечном счете эти растянутые складки приобрели подобие пластов или пластообразных тел, ограниченных поверхностями разрыва. По простиранию эти «пластообразные» складки отличаются обычно значительной выдержанностью, прослеживаясь на десятки километров и имея в ширину всего несколько сот метров или 1—2 км. В некоторых случаях виден постепенный переход их в структуры другого типа. Это наблюдается там, где складки менее сжаты. Здесь линии разрывов начинают пересекать пласты и выявляется складчатая природная структура. В подобные структуры иногда вовлекается более разнообразная

омплекс разновозрастных пород — кремнистых формаций палеозоя, тер-  
игенных толщ триаса, юры и мела, палеозойских и мезозойских габбро и  
анитоидов, верхнемеловых вулканогенных образований и т. д. Это приво-  
ит к формированию еще более сложных структур, расшифрованных пока  
лько в отдельных случаях.

ис. 1. Схема Центрального разлома. 1 — грани-  
а Ханкайской структур-  
фацальной зоны; 2 —  
ематизированные кон-  
ры древних массивов;  
— разломы (I — Цент-  
альный, II — Меридио-  
альный, III — Тахалин-  
ский, IV — Шетухинский);  
— ось синклинойной  
структуры, по которой оп-  
делена амплитуда сдви-  
в; 5 — оси других круп-  
ых синклинойных струк-  
р; 6 — оси крупных ан-  
клинойных структур;  
— указатель величины и  
направления сдвига; 8 —  
редполагаемые главные  
мезозойские разломы.  
аничивающие контин-  
нт; 9 — изолинии глу-  
бин моря в метрах



Сам разлом представляет собой зону шириной до нескольких километров, состоящую из серии то простых, то сложных — пологих, кривых, разветвляющихся и т. п. — разрывов. Но почти всегда в этой серии можно выделить главный разлом, который проходит прямолинейно на всем протяжении. Местные разрывы по существу являются его оперяющими. Разлом сопровождается весьма разнообразными тектоническими продуктами — от капритов и мощных зон всевозможных брекчий до ультрамилонитов зеленого и черного цвета с редкими реликтами первичной породы в виде алькоподобных округлых, веретенообразных и чечевицеобразных включений. Состав и структура этих образований зависят от пород, которые перекают разлом, и от того, в каких именно разрывах из их сложной серии наблюдаются они. В пологих надвигах обычно образуются милониты, особенно эффектные на контакте с гранитоидными породами. В крутопадающих трещинах чаще можно видеть брекчии, но нередки и милониты. Сложность морфологии зоны разлома, разнообразие контактирующих пород и многократность движений по нему определили пестрый «набор» тектонических продуктов. Особо следует указать на своеобразные породы, напоминающие амфиболиты и кристаллические сланцы, встречающиеся в зонах глав-



ных и оперяющих разломов. Эти породы в свое время были приняты за архейские — так они и показаны на изданных мелкомасштабных геологических картах. На самом деле это сильно измененные — огнейсованные, катаклазированные, хлоритизированные, сассюритизированные и амфиболизированные — габбро и вмещающие их палеозойские породы. Своеобразное глобальное изменение пород обусловлено тем, что здесь произошло наложение молодых зон разломов на древние. К древним зонам было приурочено проникновение интрузий основного, реже ультраосновного и, напротив, кислого состава, уже значительно измененных в этих зонах. Такие породы, попадая в новые мощные зоны разломов, подвергались интенсивному динамометаморфизму, во многих случаях контактовому метаморфизму, связанному с внедрившимися по разломам гранитоидами, и воздействию постмагматических растворов.

К центральному разлому приурочено проникновение гранитоидных интрузий, главным образом верхнемелового, отчасти палеогенового возраста. Эти интрузии размещаются или в самой зоне разлома, или в зонах дополнительных разрывов и интенсивной трещиноватости, примыкающих к главному разлому под острым углом. При этом прекрасно видно, что интрузии, проникшие по разлому, были затем вовлечены в новые тектонические движения, рассечены, брекчированы и милонитизированы (обнажения погски гранитов в правом борту р. Фудзин). К разлому приурочены и вулканогенные — эффузивные и туфовые — датские и палеогеновые образования, которые то изливались или выбрасывались на поверхность, то застывали в трещинах зоны разлома. Так же как и граниты, они были затем местами рассечены разрывами, возникшими при повторных тектонических движениях.

Меридиональный разлом хорошо прослежен от р. Фудзина до р. Иман (около 200 км) и на юге соединяется (или пересекается?) с Центральным разломом. По типу он мало отличается от Центрального, но весьма интересен тем, что по нему определяется характер движения блоков. Так, не трудно видеть, что граница распространения мезозойских терригенных формаций Сихотэ-Алиньской зоны, крупные мезозойские и палеозойские складчатые структуры, граница Ханкайской зоны и другие структурные элементы, хорошо видные на геологической карте, сдвинуты в восточном крыле к северу на расстояние примерно 30 км.

Установив характер тектонических движений по Меридиональному разлому, можно предположить, что и по Центральному разлому главные движения были сдвиговые, но обосновать это геологической картой пока трудно. Косвенные доказательства сдвиговых движений следующие. При надвиге надо было бы ожидать, что выход разрыва на поверхность происходит не прямолинейно, а по кривой линии. Кроме того, отдельные части по фронту надвига должны были бы выдвинуться вперед и образовать выступы (особенно учитывая горный рельеф местности), что в значительной степени осложнило бы линию выхода главного разрыва на поверхность. Прямолинейность разлома говорит о сбросовом или сдвиговом движении по нему, но при структуре типа крупного сброса мы вправе были бы ожидать ступенчатые опускания или поднятия и кулисообразное расположение разломов. В пользу сдвига говорит наличие милонитов с обеих сторон главного разрыва, а также штрихов и борозд скольжения, ориентированные в большинстве случаев под небольшим углом или почти горизонтально. Важным признаком служат и указанные выше случаи подворота складчатых структур при приближении к разрыву.

Сказанное позволяет достаточно обоснованно предполагать, что восточный блок сдвинут по Центральному разлому также к северо-востоку. По-видимому, одновременно с сдвигом он был и опущен. Амплитуда перемещений пока не может быть установлена, но можно думать, что она была весьма значительна, так как по разлому контактируют или палеозойские и мезозойские породы, или разнородные комплексы мезозойских пород. Сравнивая вели-

ину Центрального и Меридионального разломов, можно предполагать, что величина передвижения по ним была не одинаковой, а значительно большей по Центральному разлому. По этому вопросу можно привести некоторые изображения, пока еще оцениваемые как самые предварительные. Анализ геологического строения и типа формационных групп осадочных отложений вблизи Центрального разлома указывает на большое сходство разорванного Меридиональным разломом Сандагоу-Окраинского синклинория с синклинорием, намечающимся в бассейне р. Бикина (Татибе-Улунга-Бачелаза). Сходство это определяется их своеобразным строением с относительно широкими складками альб-нижнесенонских отложений, наличием там и тут близких между собой юрских и меловых отложений, представленных одинаковыми генетическими типами. Правда, в Бикинском синклинории до сих пор не найдены столь характерные для Сандагоу-Окраинского синклинория триасовые отложения. Если признать указанные синклинории за разорванные части одной структуры, то величина сдвигового перемещения по Центральному разлому определится, конечно, очень приближенно, в 120—40 км. Весьма интересно, что это расстояние совпадает с величиной выступа возвышенности дна моря южнее зал. Америки от резкого уступа континентального склона к югу (см. рис. 1). Эта возвышенность ограничена на востоке линией предполагаемого продолжения Центрального разлома. В настоящее время южная часть всей структуры опущена глубоко по поперечному разлому, проходящему, по-видимому, примерно вдоль крутого уступа континентального склона. Вертикальные перемещения блоков по Центральному разлому также очевидны, но амплитуда этих перемещений пока не установлена.

В домеловых отложениях признаков существования описанных разломов нет — нет ни фациальных изменений, ни грубообломочных и вулканогенных образований. Возможно, первые вестники будущих крупных разломов появились в конце послеваланжинской складчатости, хотя каких-либо веских доказательств этому нет, кроме наличия местами эффузивов, как будто бы того возраста, пространственно приуроченных к разломам. Первые грубообломочные и туфогенные отложения, несомненно связанные с Центральным разломом, относятся к самому верхнему мелу (ранее они считались триасовыми).

Судя по связи складчатых структур мела с Центральным разломом, главные сдвиговые движения происходили в нижнесенонскую фазу складчатости. Движения по разломам возникали и в дальнейшем (дат. палеоген), причем они в это время имели в большей части вертикальное направление. С этими движениями связано образование упоминавшихся грубообломочных отложений. Начиная с конца нижнесенонской складчатости разломы временами служили путями проникновения магмы к поверхности. В неогене и позднее движений по этим разломам, по-видимому, не было; во всяком случае ни геологических, ни геоморфологических следов таких движений, если они и были, по имеющимся данным, не сохранилось.

В заключение следует отметить, что наши выводы о сдвиговых перемещениях по разломам Сихотэ-Алиня согласуются с развивающимися в настоящее время представлениями о большом значении сдвигов в создании структур Тихоокеанского кольца (4-6).

Поступило  
23 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Н. А. Беляевский, Ю. Я. Громов, ДАН, 103, № 1 (1955). 2 Н. А. Беляевский, Ю. Я. Громов, В. К. Елисеева, В. К. Путинцев, Геология Приморского края, 1955. 3 Н. А. Беляевский, Ю. Я. Громов, Л. А. Баканова, Матер. к первой Всесоюз. конф. по геол. и металл. Тихоокеанск. рудного о-ва, Владивосток, 1960. 4 В. И. Тихонов, ДАН, 127, № 1 (1959). 5 J. D. Moore, M. J. Hill, Bull. Geol. Soc. Am., 67, № 9 (1956). 6 H. Benioff, Publ. Dominion. Observ. Ottawa, 20, № 2 (1959).

Ю. М. КЛЕЙНЕР и П. В. ФЕДОРОВ

## О БАКИНСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПРЕДЧИНКОВОЙ ЗОНЫ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО УСТЮРТА

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 9 XII 1960)

До последнего времени в предчинковой зоне Северо-Западного Устюрта из морских отложений четвертичного времени были известны хазарские, хвалынские и повокаспийские. При геологосъемочных работах, проведенных Ю. М. Клейнером и Н. А. Чекалиной в 1960 г., здесь было установлено присутствие бакинских осадков. Они обнаружены у самого подножья чинка, в районе пос. Бейнеу. В 1959 г. В. В. Ишутин, собравший здесь

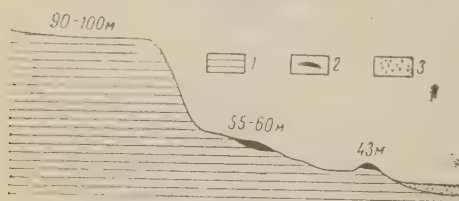


Рис. 1. Схема залегания бакинских отложений. 1 — третичные отложения (известняки и глины); 2 — бакинские отложения (конгломераты); 3 — хвалынские отложения (пески)

неопределимые остатки дидаки, ошибочно счел их хвалынскими. Бакинские отложения представлены крепкими желтыми и серовато-желтыми известняками, гравелитами и преимущественно конгломератами, состоящими из гравия и гальки миоценовых известняков в большинстве случаев средней окатанности. В конгломератах имеется много оолитов. Описанные отложения содержат остатки фауны (преимущественно обломки и ядра). П. В. Федоровым отсюда определены *Didacna parvula* Nal., *D. rudis* Nal.,

*D. rudis* var. *Catillus rudis* Nal., *D. ex gr. crassa* Eichw. и пресноводные формы *Corbicula fluminalis* Müll. и *Sphaerium* sp.

Некоторое опреснение этой части бассейна объясняется, по-видимому, тем, что здесь в бакинское время находилась дельта реки, протекавшей по долине Сыгырлау, расположенной в 20 км восточнее пос. Бейнеу.

Бакинские отложения бронируют два плосковершинных останца, в нижней части склонов которых обнажаются песчаные глины палеогена. Абсолютная высота наиболее высокого останца 43 м. Непосредственно в пределах чинка бакинские конгломераты, бронирующие небольшие, до 5—6 м, ровные площадки, выработанные в нижнемиоценовых глинах, встречены на абсолютных отметках несколько выше 50 м. К останцам прислонены фаунистически охарактеризованные пески хвалынского яруса (рис. 1). В обоих случаях мощность конгломератов колеблется от 1 до 3 м. Такое высокое гипсометрическое положение бакинских отложений в Закаспии является довольно редким. Оно обычно связано с последующими тектоническими нарушениями бакинских пород в зонах поднятий. Так, на Краснодарском полуострове бакинские отложения, представленные аналогичными известняками и конгломератами, обогащенными солитами, приподняты на абсолютную высоту 20—30 м ("). В зоне Кумсебинского поднятия бакинские береговые валы расположены на абсолютных отметках 60 м. Следовательно, и в данном случае почти столь же высокое положение закартированных нами бакинских конгломератов, по-видимому, правильнее всего объяснять продолжающимся развитием Бейнеусского поднятия, установленного в результате геофизи-



ских исследований и подтвержденного в 1959—1960 гг. данными бурения геологической съемки. Это особенно важно потому, что устанавливаемый таким образом факт нарушения в залегании бакинских отложений является в настоящее время одним из немногих существенных доказательств того, что и в четвертичное время на Устюрте имели место тектонические движения.

Вторым важным выводом, вытекающим из приведенных материалов, является заключение о возрасте северо-западного чинка Устюрта. Прислонение бакинских отложений к самому подножью чинка свидетельствует о добакинском его возрасте. Отметим, что и на юге Устюрта в районе впадин Кум-Обшен и Карашор бакинские отложения вложены в эти впадины, выработанные в южном чинке плато, что также указывает на добакинский возраст впадин. Если учитывать наличие понтических отложений, установленных нами в 1957 г. <sup>(1)</sup> в зоне северо-западных чинков Устюрта и принимающих участие в строении плато, время формирования чинков падает на интервал от понта до баку. Аналогичное прислонение бакинских слоев к сарматско-понтическим отложениям имеет место на Мангышлаке <sup>(3)</sup>. Однако возраст образования как чинков Устюрта и Мангышлакского плато, как и ряда крупных безотточных впадин, развитых в их пределах, может быть еще более уточнен.

Так, условия залегания акчагыльских отложений, обнаруженных нами <sup>(2)</sup> на мысе Песчаном в районе впадины Карагие на юго-западном Мангышлаке, а также ранее известные выходы этих отложений на мысе Бекдаш, показывают, что их накопление происходило после формирования крупных черт рельефа этой области — в условиях, когда уже существовали понижения на месте современных впадин Ащи-Сор и Карагие и когда Кендерли-Каясанское плато отделяло обширную впадину Кара-Богаз-Гола от Каспия. Таким образом, время образования таких черт рельефа, как крупные безотточные впадины и чинки Устюрта и Мангышлакского плато, падает на интервал понт — акчагыл, или, иначе, на средний плиоцен, когда в области Каспия формировалась балаханская свита.

Поступило  
8 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Ишутин, Ю. М. Клейнер, ДАН, 134, № 2 (1960). <sup>2</sup> Ю. М. Клейнер, ДАН, 125, № 2 (1959). <sup>3</sup> П. В. Федоров, Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 10 (1957).

И. С. КРАСИВСКАЯ

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ СЛАНЦЕВ СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ МАЛКИ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 29 XI 1960)

Стратиграфия метаморфических сланцев Северного Кавказа принадлежит к наименее разработанным вопросам геологии региона. Эти отложения обнажаются лишь в разобщенных участках по долинам крупных рек, пересекающих Передовой хребет и Бичесынское плато, в то время как большая часть площади их развития скрыта чехлом мезо-кайнозойских пород. Это обстоятельство значительно усложняет изучение метаморфических сланцев и повышает значение каждого отдельного участка их выходов для расшифровки стратиграфии сланцев в целом.

Наиболее хорошо изученным участком считается бассейн среднего течения р. Малки и Хасаута, где вскрывается весьма полный разрез метаморфических сланцев и наблюдается несогласное налегание на них палеонтологически охарактеризованного верхнего силура <sup>(5)</sup>. Все исследователи, изучавшие метаморфические сланцы этого района <sup>(1, 2, 4, 8-10)</sup>, расходились в определении их возраста, характера строения, относительной роли в их сложении вулканогенных и осадочных пород, но сходились в том, что сланцы представляют собой единую свиту. Д. С. Кизевальтер <sup>(4)</sup> назвал ее хасаутской. Лишь некоторые исследователи отмечали в верхней части свиты грубообломочные породы, но генезис их трактовали различно, считая их то лавобрекчиями <sup>(4)</sup>, то будинами <sup>(6)</sup>, то конгломератами <sup>(3)</sup>. Наши исследования 1959—1960 гг. позволили не только доказать, что эти породы представляют собой своеобразные конгломераты, но и выявить несогласное их залегание на более древних отложениях. Это позволило расчленить метаморфическую толщу бассейна среднего течения Малки на две свиты, разделенные несогласием. Нижняя из них отвечает большей нижней части хасаутской свиты в понимании Д. С. Кизевальтера, и за ней мы сохраняем это название. Верхняя свита наиболее полно вскрывается по р. Малке ниже устья Хасаута и названа нами малкинской. Обе свиты отличаются сложной структурой и в общем близким составом, поэтому при их расчленении упомянутые конгломераты играют роль маркирующего горизонта (рис. 1).

Хасаутская свита наиболее полно охарактеризована разрезами по Малке и Муште. Основание ее не известно, так как она залегает в ядре антиклинали. Ее южное крыло прорвано массивом «северных» гранитов, а на северном крыле в составе свиты выделяются (снизу вверх):

1. Пачка мигматизированных и ороговикованных кварцево-биотитовых и кварцево-биотит-хлоритовых сланцев и роговиков, часто с гранатом, видимой мощности в 700 м.

2. Пачка темно-зеленых мелкозернистых амфиболитов и амфиболовых сланцев и роговиков мощностью около 900 м.

3. Пачка мелкозернистых зеленых и зеленовато-серых кварцево-серицитовых и кварцево-серицит-хлоритовых сланцев с бластоалевролитовой и бластопсаммитовой структурой, мощностью в 400 м.

Эта пачка венчает разрез хасаутской свиты, общая видимая мощность которой 2000 м. Для описанных пород характерны ясно выраженные сланцеватость и полосчатость, совпадающие друг с другом. Последняя обусловлена первичной слоистостью исходных пород — алевролитов, песчаников, глинистых и, очевидно, мергелистых пород; изредка туфогенных пород.

В хасаутской свите в изобилии встречаются согласные кварцевые, а вблизи гранитного массива и кварц-полевошпатовые жилы и инъекции.

Кроме того, в ней наблюдаются многочисленные дайки и пластовые тела диабазов, диабазовых порфиров и кварцевых порфиров, которые проникают и в вышележащую, малкинскую, свиту, а также небольшие (сечение  $300 \times 200$  м и менее) массивы и дайки мелкозернистых гранофировых плагиигранит-порфиров, которые свойственны лишь хасаутской свите и не встречаются в малкинской.

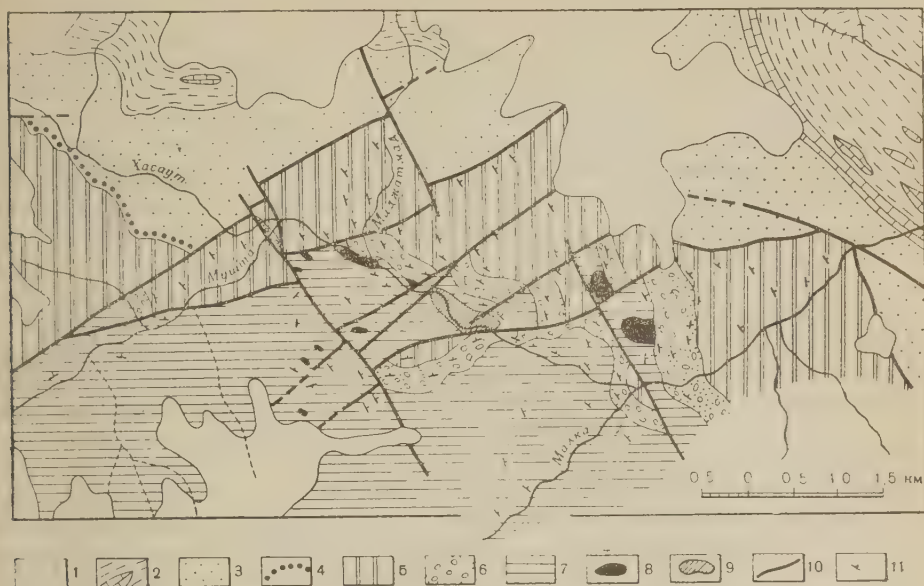


Рис. 1. Схематическая геологическая карта бассейна среднего течения р. Малки. 1 — юрские отложения, 2 — филлиты и известняки силура, 3 — песчаники силура, 4 — базальные конгломераты силура, 5 — малкинская свита, 6 — малкинская свита — базальные конгломераты, 7 — хасаутская свита, 8 — гранофировые плагиигранитпорфиры, 9 — амфиболиты, 10 — основные разломы, 11 — элементы залегания пород

Малкинская свита залегает на хасаутской несогласно и в основании содержит пачку конгломератов, но ввиду близости состава этих свит несогласие между ними выявляется с трудом. Там, где малкинские конгломераты перекрывают сланцы хасаутской свиты, создается видимость постепенного перехода от тонкозернистых зеленовато-серых сланцев последней в толщу похожих сланцев малкинской свиты, содержащих обильную гальку плагиигранитов, кварцитов и других пород. Но в тех участках, где конгломераты налегают непосредственно на массивы плагиигранитов, прорывающих хасаутскую свиту, несогласие между свитами выступает с полной очевидностью. Подобное налегание мы наблюдали в устье р. Шиджатмаз на левом и правом склонах ее долины, на левобережье Малки и Хасаута, в районе устья последнего. Здесь видно, как неровная поверхность массивов гранитов перекрывается зеленовато-серыми мелко- и тонкозернистыми сланцами с обильным количеством обломков и целых глыб этих же гранитов и в меньшем количестве других пород. В конгломератах в виде обломков и галек встречены:

А. Мелкие (доли миллиметра, 0,5 — 1 см) и крупные (от 5 см до 1 м и более) обломки и глыбы массивных мелкозернистых гранофировых плагиигранит-порфиров. Мелкие обломки имеют неправильную, изометричную или угловатую форму, а крупные, как правило, — округло-линзовидную и линзовидную (удлинение совпадает со сланцеватостью вмещающих пород), но нередко также неправильную, с острыми или округленными углами. Поверхность галек сравнительно гладкая, и они легко выбиваются из вмещающей породы. Расположение крупных галек и глыб беспорядочное; они либо тесно сгружены, либо рассеяны далеко друг от друга. Изучение



плагногранитов из галек показало, что они неотличимы от одноименных пород, прорывающих хасаутскую свиту.

Б. Обломки светлых тонкозернистых кварцитов в среднем от 1 до 10 см в длину, уплощенной линзовидной формы, вытянутые вдоль сланцеватости вмещающих сланцев. Такие же кварциты залегают в виде пластов среди сланцев хасаутской свиты по р. Хасауту, в верховьях б. Кала-Кулак и в других местах.

В. Мелкие (до 0,5 см), определяемые лишь под микроскопом линзовидные обломочки сильно измененных и перекристаллизованных альбитофиров. Подобных пород в составе хасаутской свиты не встречено. Возможно, они были полностью уничтожены размывом и представляли собой незначительные излияния лав или субвулканические приповерхностные образования, генетически связанные с гранофировыми плагногранит-порфирами. Цементируют гальки мелкозернистые серые сланцы, образовавшиеся по песчанникам и алевролитам (возможно, частично туфогенным); они состоят из тонкозернистой сланцеватой массы кварца, альбита, хлорита и серицита и погруженных в нее мелких (доли миллиметров) обломков зерен кварца и альбита.

Непосредственно вблизи массивов содержание глыб гранитов в конгломератах настолько велико, что цементирующая сланцеватая масса играет резко подчиненную роль. По мере удаления от массивов вверх по разрезу и по простиранию количество гранитных обломков уменьшается, но остается все же значительным, хотя местами преобладающую роль среди галек приобретают кварциты.

Горизонт конгломератов, прослеживающийся почти повсеместно в основании малкинской свиты, не представляет собой единого пласта, а состоит из линз конгломератов мощностью до 50 м, прослеживающихся по простиранию на сотни метров, которые чередуются с меньшими по размеру линзами серых и зеленых мелкозернистых хлоритовых и серицитовых сланцев. Общая мощность рассмотренной пачки колеблется от 150 до 200 м.

Выше конгломератов с постепенным переходом залегают: I. Зеленые тонкозернистые кварцево-альбит-хлоритовые и кварцево-альбит-серицитовые сланцы, которые чередуются с пачками зеленых тонкополосчатых яшмовидных кварцитов и иногда содержат мелкие линзы конгломератов, аналогичных описанным. Мощность 500—600 м. II. Пачки желтоватых, зеленовато-серых мелкозернистых кварцево-альбит-хлоритовых и кварцево-серицитовых сланцев с blastopсаммитовой структурой, образовавшихся, очевидно, за счет туфогенных песчаников. Встречаются отдельные прослои тонкозернистых черных и серых сланцев. Мощность около 400 м. III. Венчается разрез малкинской свиты пачкой тонкозернистых зеленовато-серых тонкостолбчатых филлитовидных сланцев с прослоями известковистых алевролитов (до 50—80 см), железисто-кварцитовых сланцев фиолетово-красного цвета и редкими маломощными прослоями туфогенных песчаников. Мощность 200—300 м. Общая видимая мощность 1200—1300 м.

Описанный разрез малкинской свиты является обобщенным, но ближе всего соответствует разрезу, вскрытому по р. Малке приблизительно от устья р. Хасаута до контакта с силуром. По простиранию свиты даже на небольшом расстоянии в ней варьируют количественные соотношения пород, входящих в описанные пачки, мощность последних и состав галек базальных конгломератов, но общая последовательность напластования пород сохраняется.

Как уже говорилось, по р. Хасауту малкинская свита несогласно с конгломератом в основании перекрыта отложениями верхнего силура, что определяет верхний возрастной предел малкинской и хасаутской свит. Их нижний возрастной предел менее определен, но, учитывая что в поле их распространения в дельте была обнаружена глыба известняков со среднекембрийскими трилобитами<sup>(2)</sup>, мы, как и большинство исследователей, относим их условно к нижнему палеозою.

Прослеживание маркирующего горизонта конгломератов малкинской

свиты позволило установить сложную структуру описываемого участка. Северное крыло развитой здесь в нижнепалеозойских сланцах антиклинали разбито на блоки многочисленными разломами, главнейшие из которых отражены на рис. 1. Эти разломы устанавливаются по смещению в плане выходов конгломератов малкинской свиты, а в однородных сланцевых толщах — по наличию линейно-вытянутых, нередко мощных зон катаклазированных и милонитизированных пород, а также зон окварцевания, ожелезнения и крупных кварцевых жил с сопровождающими их зонами биотитизации и хлоритизации. Выделяются два основных направления разломов — северо-восточное и северо-западное. Разломы аналогичных направлений отмечены Н. Г. Демидовой для Чочу-Кулакского рудного поля (верховья р. Мушты). Подчиненное значение имеют субширотные разломы. Все эти разломы рассекают метаморфические сланцы на прямоугольные блоки, которые ступенчато опускаются на северо-запад и север. При этом характерно, что наибольшей сложностью структуры отличаются досилурийские сланцы, а в силурийских отложениях подобной мозаики блоков не наблюдается.

Сложность структуры рассматриваемого участка, по-видимому, объясняется тем, что он находится в пределах зоны крупного поперечного нарушения северо-восточного простирания, которое проходит вдоль субмеридионального отрезка долины р. Малки<sup>(7)</sup> и др.). С этим длительно живущим нарушением неоднократно в течение геологической истории были связаны плеквативные и дизъюнктивные дислокации палеозойских и мезо-кайнозойских толщ, а также многочисленные разновозрастные проявления магматизма среди них. Представляется вероятным, что блоковая структура метаморфических сланцев связана с подвижками по этому разлому в досилурийское время. О древности разломов, рассекающих рассматриваемые свиты, свидетельствуют многочисленные мелкие интрузивные залежи и субвулканические тела гранитов, диабазов, кварцевых порфиров, для которых указанные трещины в уже сформированном досилурийском комплексе являлись, очевидно, структурным контролем; все эти образования не проникают в силурийскую толщу.

Таким образом, в бассейне Малки в нижнепалеозойской досилурийской серии метаморфических пород наблюдается очевидный перерыв в осадконакоплении. Ему предшествовало накопление мощной осадочной (а в верхах, очевидно, вулканогенно-осадочной) хасаутской свиты и внедрение в нее небольших тел плагиогранит-порфиров, которые затем вместе с вмещающими их породами подверглись размыву. Другими словами, возраст плагиогранит-порфиров является значительно более древним, чем верхнесилурийский. Этот факт заставляет более осторожно подходить к оценке возраста широко развитых в палеозойских комплексах северо-западного Кавказа интрузий подобных плагиогранитов и конгломератов с галькой последних, во многом сходных с описанными, которые многие исследователи относят к девону по ряду косвенных данных. Вместе с тем, не исключена возможность появления сходных магматических образований в разное время — досилурийское в бассейне р. Малки и девонское на северо-западном Кавказе.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
25 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. П. Альферьев, А. М. Альферьева, Изв. Новочерк. индустр. инст., 5, 1939. <sup>2</sup> А. П. Герасимов, Тр. Центр. научно-иссл. геол.-разв. инст., в. 123 (1940). <sup>3</sup> А. А. Каденский, Магматическая геология Передового хребта Северо-Западного Кавказа, Изд. АН СССР, 1956. <sup>4</sup> Д. С. Кизевальтер, Матер. по геол. и металлогении Центр. и Зап. Кавказа, Тр. Всесоюз. аэрогеол. треста и Московск. ун-та, 1957 г., 2, 1960. <sup>5</sup> И. С. Красивская, ДАН, 138, № 3 (1961). <sup>6</sup> С. С. Круглов, Сборн. тр. Геол. инст. АН ГрузССР, 1959. <sup>7</sup> Е. Е. Милановский, Н. В. Короновский, Тр. Всесоюз. аэрогеол. треста, в. 6, 1960. <sup>8</sup> М. В. Муратов, Тр. Моск. геол. разв. инст., 23, № 8 (1948). <sup>9</sup> Л. И. Пазюк, Уч. зап. Рост. гос. ун-в., в. 10 (1937). <sup>10</sup> А. П. Резников, Уч. зап. Кабард. научно-иссл. инст., 3, 1938.

М. П. ЛЫСЕНКО

**О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ ЛЕССОВИДНЫХ СУГЛИНКОВ  
ЗАПАДНОГО СКЛОНА ПРИВОЛЖСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ  
(НА ПРИМЕРЕ ЛЕССОВИДНЫХ СУГЛИНКОВ РАЙОНА ПЕНЗЫ)**

*(Представлено академиком Д. Б. Наливкиным 6 XII 1960)*

Лессовые породы лесостепной зоны изучены в значительно меньшей степени, чем лессовые породы степной зоны. Приводимое ниже описание и экспериментальные данные относятся к лессовидным породам западного склона Приволжской возвышенности, залегающим вблизи г. Пензы на склоне второй надпойменной террасы р. Суры и слагающим верхнюю (до 5 — 6 м) часть этой террасы.

Пензенская обл. относится к центральной провинции лесостепной зоны, а г. Пенза — к центральной части верхнесурского возвышенного района, отличающегося резко выраженным эрозионным рельефом<sup>(2)</sup>.

На рассматриваемой территории с конца палеогена и до ледникового времени господствовали процессы эрозии и денудации. Из оледенений только максимальное (днепровское) покрывало северо-западные и западные районы Среднего Поволжья толщей материкового льда. Сурское плато и водораздел рр. Суры и Дона непосредственного воздействия ледника не испытали. Южная граница днепровского оледенения проходила по верхнему течению р. Суры. К настоящему времени коренные породы Приволжской возвышенности перекрыты различным по мощности плащом моренных суглинков, покровных глин, лессовидных суглинков, древнеаллювиальных супесей и песков.

Четвертичные отложения Пензенской обл. в общих чертах описаны А. Д. Архангельским с сотр.<sup>(1)</sup>.

Морена представлена плотными красно-бурыми суглинками и супесями с включениями валунов размером до 10 — 15 см и более. В восточном и юго-восточном направлении количество обломков и валунов в морене уменьшается, появляется слоистость. На возвышенностях Волго-Донского водораздела слой морены мал или же полностью смыт, с понижением местности слой ее возрастает до 10 м. В восточной (внеледниковой) части Пензенской обл., как и вообще в Среднем Поволжье, рыхлые и щебнистые горизонты коренных пород прикрыты слоем глинистого элювия. Делювиальные плащи развиты лишь по пологим склонам речных долин и балок.

В ледниковом районе (к западу от р. Суры) моренные отложения покрыты желто-бурыми покровными глинами, характеризующимися карбонатностью, неслоистостью, вертикальными отдельностями. Химический состав фракций различной крупности, выделенных из пензенской покровной глины, тульского лессовидного суглинка и некоторых лессовых пород Приволжья, оказался сходным<sup>(3)</sup>. Отмеченное обстоятельство указывает на общую для всех этих пород область питания.

Среднее Поволжье — область широкого развития делювиальных отложений, они отсутствуют здесь лишь на крутых склонах долин и на водоразделах.



Делювиальные суглинки образовались как за счет суглинистой морены, так и за счет подстилающих ее коренных пород. На пологих склонах делювиальные суглинки сверху неслоисты или слабо слоисты, нижние же их горизонты менее однообразны, слоисты, содержат включения песчано-гравийного материала.

Постепенно распространяясь в пределы речных долин, делювиальные суглинки погребают под собой аллювиальные осадки и как бы срастаются с ними. У подножья пологих склонов иногда заметно переслаивание делювиальных и аллювиальных отложений.

Еще А. П. Павлов <sup>(4)</sup> подметил лессовидный облик делювия Среднего Поволжья и установил, что степень выраженности лессовидности делювия уменьшается вверх по склону.

Образование главной массы делювиальных лессовидных суглинков происходило, вероятно, в ксеротермическую послеледниковую эпоху, в условиях бедного растительного покрова. Граница между делювиальными суглинками пологих склонов и покровными глинами водоразделов малозаметна, так как и в генетическом, и в петрографическом отношении эти породы близки между собой.

Наблюдения над аллювиальными отложениями аккумулятивных надпойменных террас показывают, что их древние песчано-галечниковые горизонты сменяются сверху желто-бурыми суглинками, слоистыми и опесчаненными, а еще выше — суглинками лессовидного облика. Эти суглинки образовались в условиях сноса на дно и склоны долин делювия с прилегающих высот и воздействия процессов субэразального выветривания.

Лессовидные делювиальные и делювиально-аллювиальные породы в литологическом отношении представляют собой пылеватые, макропористые, желто-серые и светло-коричневые суглинки, содержащие карбонатные конкреции, пятна ожелезнения, гумусированный материал, а местами и включения гальки и щебня.

В составе крупнозернистых фракций лессовидных суглинков преобладает кварц, в меньшем количестве находятся полевые шпаты, слюда, карбонаты кальция и окислы железа. Встречаются единичные зерна циркона и глауконита. Состав глинистых минералов по преимуществу гидрослюдистомонтмориллонитовый. Содержание карбонатов 9,4—11,7%, рН 7,8, емкость поглощения 23,4 мг-экв на 100 г сухого грунта.

Средние данные (из 63 анализов) о содержании трех основных гранулометрических фракций таковы:

Фракции частиц, мм	> 0,05	0,05—0,002	< 0,002
Содержание фракций частиц, %	18,8	60,9	20,3

По данным 27 анализов, средний микроагрегатный состав суглинков следующий:

Фракции частиц, мм	1—0,5	0,5 — 0,25	0,25 — 0,10	0,10 — 0,05	0,05 — 0,01	0,01 — 0,002	< 0,002
Содержание фракций частиц, %	0,2	0,7	5,2	13,4	37,7	23,8	19,0

В большинстве случаев анализируемые образцы относятся к средним и тяжелым пылеватым суглинкам. В сравнении с типичными южнорусскими лессами они несколько менее пылеваты и характеризуются более низкой отсортированностью гранулометрического состава.

Результаты анализа одного из образцов по микроагрегатной и дисперсной схеме представлены в табл. 1.

Обращает на себя внимание большое содержание мелкопесчаных частиц (0,1 — 0,05 мм) и присутствие более крупных частиц. Увеличение содержания глинистых частиц с 15,1 до 32,6% произошло главным образом за счет дезагрегации пылеватых частиц, имеющих, следовательно, частично псевдопылеватый характер.

Таблица 1

Схема подготовки грунта к анализу	Содержание фракций частиц, %									
	7—5 мм	5—2 мм	2—1 мм	1— 0,5 мм	0,5— 0,25 мм	0,25— 0,10 мм	0,10— 0,05 мм	0,05— 0,01 мм	0,01— 0,002 мм	0,002 мм
Микроагрегатная (кипяче- ние и растирание) Дисперсная (пирофосфат- ный метод)	0,8	2,0	0,7	1,4	1,1	9,2	22,5	25,9	21,3	15,1
	0,8	2,0	0,7	1,4	1,1	9,2	17,5	22,6	12,1	32,6

Показатели физических свойств, по данным 63 анализов, имеют следующие значения (табл. 2).

Таблица 2

	Естеств. влажность, %	Объем. вес, г/см <sup>3</sup>	Уд. вес	Пористость, %	Коефф. водонасыщ.	Показатели пластичности		
						верхн. предел	нижн. предел	число пластич- ности
Пределы колебаний	12—54	1,44— 1,94	2,63— 2,73	40—61	0,52— 0,95	30,0— 77,2	14,0— 41,0	9,2— 30,1
Среднее арифмети- ческое значение	30,8	1,64	2,68	51,9	0,73	50,2	29,4	20,8

Пензенские лессовидные суглинки отличаются высокой пористостью. Пределы колебаний ее (40 — 61%) и среднее значение (51,9%) не всегда наблюдаются даже в типичных южнорусских лессах. В сравнении с последними рассматриваемые суглинки отличаются также повышенными значениями естественной влажности и коэффициента водонасыщенности. Среднее значение верхнего предела пластичности (51,2%) указывает на высокую гидрофильность глинистых частиц. По числу пластичности исследуемые грунты относятся большей частью к глинам, ряд образцов — к суглинкам (преимущественно тяжелым).

Результаты определения водных и некоторых других свойств образца гранулометрический состав которого приведен в табл. 1, таковы:

Воздушн. гигро- скопичность	Макс. гигро- скопичность	Макс. молек. влагоемкость	Макс. прилипа- ние г/см <sup>2*</sup>	Влажн. при макс. прили- пании	Время размок- ания и его характер
3,55	4,55	14,2	133,0	38,7	4 мин., мелко- шуйчатый рас- пад

О влиянии характерной для лессовых пород структурной связности можно судить по опытам на набухание и усадку. Способность к набуханию определялась для грунта при естественной его влажности (21,1%) и пористости (45,7%) и для грунта нарушенной структуры при такой же влажности и пористости, что и у естественного грунта. Набухание, выраженное в относительном приращении высоты образца, равно в первом случае 4,7%, а во втором 7,0%. Объемная усадка кубиков 4 × 4 × 4 см составила, соответственно, 3,8 и 7,6%, а влажность на пределе усадки 18,6 и 15,6%.

По данным компрессионных испытаний, коэффициент сжимаемости в пределах нагрузок 0 — 4 кГ/см<sup>2</sup> равен в среднем 0,04 см<sup>2</sup>/кГ, что соответствует грунтам средней сжимаемости.

Из 52 испытаний на просадочность только в 11 случаях относительная просадочность ( $i_m$ ) при нагрузке 3 кГ/см<sup>2</sup> имеет значения, превышающие 0,02 (обычно 0,022 — 0,044). Таким образом, пензенские лессовидные

\* На приборе В. В. Охотина.

суглинки — грунты преимущественно непросадочные. Это обстоятельство связано с их высокой водонасыщенностью, значительной глинистостью и присутствием гидрофильных глинистых минералов. При снижении естественной влажности просадочность несколько возрастает, однако при этом категория просадочности, устанавливаемая по величине условной просадочности, вряд ли превысит первую.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует о существовании большей частью слабо выраженных коррелятивных зависимостей между относительной просадочностью, с одной стороны, и такими свойствами грунта и их показателями, как естественная влажность, объемный вес, коэффициент водонасыщенности, пластичность, коэффициент консистенции, показатель уплотненности (по В. А. Приклонскому), коэффициент просадочности (по Н. Я. Денисову) и показатель гидрофильности — с другой стороны.

Подводя итог, укажем, что исследуемые лессовидные суглинки имеют явно делювиальный и делювиально-аллювиальный генезис. Формирование их лессовидного облика происходило, вероятно, в результате процессов выветривания, имевших место в условиях климата более сухого, чем современный. С этими же процессами выветривания связан в известной мере лессовидный характер покровных глин, залегающих в рассматриваемом районе на водораздельных участках.

В сравнении с типичными лессами Приднепровья лессовидные суглинки Пензенской обл. отличаются малой мощностью, большей дисперсностью, меньшей однородностью (отсортированностью) гранулометрического состава, повышенной влажностью, слабо выраженными просадочными свойствами.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
1 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Д. Архангельский, Геологический очерк Пензенской губ., М., 1916.  
<sup>2</sup> Ф. Н. Мильков, Среднее Поволжье, Изд. АН СССР, 1953. <sup>3</sup> С. С. Морозов, Почвоведение, № 2 (1932). <sup>4</sup> А. П. Павлов, Изв. Геолкома, 7 (1888).



А. В. МАКСИМОВ

## К ВОПРОСУ О ВОЗРАСТЕ ЛОПЯНЕЦКОЙ ПОДСВИТЫ УКРАИНСКИХ КАРПАТ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 12 XII 1960)

В Береговой скибе Скибовой зоны Украинских Карпат олигоценовые отложения представлены породами менилитовой и поляницкой свит. Менилитовая свита четко делится на три подсвиты: нижнеменилитовую, лопянецкую и верхнеменилитовую. Трехчленное деление менилитовой свиты выдерживается и в следующей, Орловской, скибе. Нижнеменилитовая и верхнеменилитовая подсвиты сложены черными известковистыми с выцветами ярозита аргиллитами. Лопянецкая подсвита и поляницкая свита представлены очень сходными серыми известковистыми слюдистыми ритмично чередующимися алевролитами, аргиллитами и песчаниками.

Почти все зарубежные исследователи не различали отложений лопянецкой подсвиты и поляницкой свиты. Лишь в 1919 г. А. Гейм<sup>(6)</sup> выделил первые под наименованием слоев Лопянки, а в 1925 г. Е. Яблонской и С. Вейгнер<sup>(7)</sup> назвали их, соответственно, нижне- и верхнеполяницкими. Советские геологи<sup>(1)</sup> окончательно выяснили взаимоотношения между лопянецкой подсвитой, лежащей внутри менилитовых сланцев, и поляницкой свитой, перекрывающей их.

Следует отметить, что подавляющее большинство зарубежных исследователей так и не восприняли идей А. Гейма, Е. Яблонского и С. Вейгнера. И в более поздних работах<sup>(5, 9)</sup> они подвергают сомнению их выводы.

Возраст лопянецкой подсвиты до самого последнего времени не был точно установлен. Известная из пород подсвиты фауна очень скудная. На протяжении многих лет изучением моллюсков лопянецкой подсвиты занимался В. Рогалья<sup>(8)</sup>, считавший изученный им комплекс моллюсков нижнеолигоценовым, но отождествлявший его с фауной герингских слоев Тироля офенского мергеля и клейнцельского тегеля северо-западной Венгрии. Однако теперь установлено, что офенский мергель и клейнцельский тегель равно как и герингские слои, имеют верхнеэоценовый возраст, а не нижнеолигоценовый, как это считалось раньше. Следовательно, если согласиться с В. Рогальей, то лопянецкую подсвиту следует отнести к верхам эоцена. В списке В. Рогальей действительно присутствует восемь общих видов с выше упомянутыми верхнеэоценовыми образованиями северо-западной Венгрии и Тироля. Однако из них только шесть видов присущи исключительно этим слоям: *Pecten bronni* Mayer, *Lima szabo* Hofm., *Lucina raricostata* Hofm., *L. rectangulata* Hofm., *Emarginula kittli* Dreger, *Scalardia subulata* Dreger. К тому же первый из них должен быть заведомо отброшен, ибо как выяснил И. А. Коробков<sup>(3)</sup>, под этим названием у разных авторов фигурируют различные виды. В связи со сказанным не ясно, что понимали под этим названием В. Рогалья. Скорее всего, в его коллекции присутствовали створки гребешка, который автором этого сообщения описан под наименованием *Varianussium lorjanicus* sp. n. Вертикальное распространение других пяти видов не вполне ясно. Из оставшихся 14 видов в списке В. Рогальей один миоценовый (*Megaxinus ellipticus* Bors.), ряд видов

широкого вертикального распространения и несколько — типично нижнеолигоценовых.

Л. П. Горбач<sup>(2)</sup> отнесла лопянецкую подсвиту к среднему олигоцену на основании находки в верхах нижнеменилитовой подсвиты в с. Спас на р. Чечве рыбы *Merluccius inferus* Danilt. При этом она ссылается на Г. Данильченко, который считает, что род *Merluccius* обособился от рода *Palaeogadus* только в среднем олигоцене и *Merluccius inferus* Danilt. является одним из первых представителей этого рода. Е. В. Мятлюк<sup>(4)</sup> на основании изучения фораминифер параллелизует лопянецкую подсвиту зоной *Bolivina* Северного Кавказа, относя ее тем самым к верхнему эоцену.

Нижнеолигоценовый возраст лопянецкой подсвиты убедительно доказывается ее стратиграфическим положением выше нижнеменилитовой подсвиты (нижнеолигоценовый возраст которой установлен по фауне рыб, нуммулитов и моллюсков) и, особенно, найденной нами в ее породах фауны моллюсков.

Во многих местах в нижней и средней частях подсвиты собрана богатая нижнеолигоценовая фауна моллюсков. Особенно обильные сборы сделаны в с. Спас на р. Чечва, с. Витвица на р. Лужанка, с. Тисов на р. Сукель и Тышовница на р. Стрый. Из этих мест определены следующие виды: *Nuculana perovalis* (Koen), *N. gracilis* (Desh.), *N. crispata* (Koen.), *N. crispata* (Koen.) var. *ucrainica* Sok., *Lucina gracilis* Nyst., *L. incomposita* (Koen.), *L. squamosa* Lamck., *L. batalpaschinica* Korob., *L. cf. praecedens* Koen., *Thyasira obtusa* (Beyr.), *Th. unicarinata* (Nyst), *Tellina cf. explanata* Koen., *Astarte bosqueti* Nyst., *Crassatella cf. woodi* Koen., *Cardita dilatata* Sok., *L. sokolovi* Slod., *Pitar porrecta* (Koen.), *P. cf. delata* (Koen.), *Barbatia leicostea* (Nyst.), *Arcopsis pretiosa* (Desh.), *Pectunculus cf. williamsi* Sok., *P. cf. obovatus* Lamck., *Limopsis striata* Rouault, *L. costulata* Gldf., *L. bifera* Semper, *Selemya doderleini* Mayer, *Thracia scabra* Koen., *Cuspidaria inflexa* Koen., *Polinices achatensis* (Recl.), *Conus cf. ewaldi* Koen., *Antalium haeringense* Dreg., *D. acutum* Heb. и др.

Рассматриваемый комплекс очень близок к фауне нижнего олигоцена Северного Кавказа и Крыма, с которой он имеет следующие общие виды: *Nuculana perovalis* (Koen.), *N. crispata* (Koen), *Lucina batalpaschinica* Kor., *L. gracilis* Nyst., *Thyasira obtusa* (Beyr.), *Th. unicarinata* (Nyst), *Astarte bosqueti* Nyst, *Crassatella cf. woodi* Koen., *Pectunculus obovatus* Lamck., *Limopsis costulata* Gldf., *Polinices cf. achatensis* (Recl). Об олигоценовом возрасте свидетельствуют также *Nuculana gracilis* (Desh.) и *Lucina cf. praecedens* Koen., известные только из олигоценовых отложений.

Немногочисленные эндемичные виды, встречающиеся в породах лопянецкой подсвиты, близки к уже известным олигоценовым видам.

Украинский научно-исследовательский  
геологоразведочный институт

Поступило  
11 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. А. Голубков, Е. В. Мятлюк, ДАН, 66, № 1 (1949). <sup>2</sup> Л. П. Горбач, Ихтиофауна и условия образования менилитовой серии Карпат, Автореф. диссертация, Львов, 1956. <sup>3</sup> И. А. Коробков, Тр. геол. службы Грознефти, в. 9 (1937). <sup>4</sup> Е. В. Мятлюк, Тр. Всесоюз. научно-иссл. геол.-разв. нефт. инст., нов. сер., в. 51 (1950). <sup>5</sup> F. Bieda, Regionalna geologia Polski, 1, Krakow, 1951. <sup>6</sup> A. Heim, Arch. des Scien. Phys. et Natur., 1 (1919). <sup>7</sup> E. Jablonski, S. Weigner, Zbl. B., 1925, № 6 (1925). <sup>8</sup> W. Rogala, Kosmos, B. 50 (1925). <sup>9</sup> H. Swidzinski, Biul. PIG, № 37 (1937).

Член-корреспондент АН СССР М. Ф. МИРЧИНК, Н. А. КРЫЛОВ  
и А. И. ЛЕТАВИН

## ВЕРХНЕПЕРМСКО-НИЖНЕТРИАСОВЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ ПРЕДКАВКАЗСКОЙ ПЛАТФОРМЫ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ РАЙОНОВ

Пермо-триасовые отложения на территории эпигерцинской Предкавказской платформы были установлены на ряде площадей, в результате проведенного глубокого бурения (<sup>1-3</sup>). За последнее время появились новые данные, позволяющие в ряде случаев детализировать имеющиеся представления об этом стратиграфическом комплексе. Кроме скважин, указанных ранее (<sup>2</sup>), отложения пермо-триаса вскрыты на Полдневской (скважина № 3) Межевой (№ 65), Каспийской (№ 2), Величаевской (№ 20), Колодезной (№№ 2 и 3), Максимокумской (№ 1), Гороховской (№№ 3 и 4), Прасковейской (№№ 16 и 23), Сальской (№ К-2), Краснополянской (№ 2) Куцевской (№ К-40) площадях. Таким образом, пермо-триасовые отложения вскрыты к настоящему времени на 17 площадях 25 разведочным скважинами.

Наиболее широко эти породы развиты в пределах Восточного Предкавказья, где они вскрыты на большинстве площадей (рис. 1). В Центрально-Предкавказье отложения пермо-триаса установлены лишь на погружениях Ставропольского сводового поднятия. В Западном Предкавказье пермо-триас распространен спорадически.

В большинстве районов пермо-триасовый комплекс имеет сравнительно небольшие мощности, не превышающие, по-видимому, 100—200 м, только в сравнительно узкой полосе — в пределах Манычского прогиба — мощности этих отложений значительно возрастают. Если на Прасковейской и Озек-Суатской площадях мощности пермо-триаса составляют 20 — 30 м, то к северу, в сторону Манычского прогиба, они увеличиваются, и на Максимокумской и Гороховской площадях лишь вскрытые мощности этих отложений превышают в первом случае 100, а во втором 150 м. В западной части зоны Манычского прогиба скважиной № К-2 Сальского профиля кровля пермо-триасовых пород вскрыта на глубине 1082 м. По данным сейсморазведки КМПВ, глубина залегания поверхности метаморфизованных пород фундамента, на которых залегают отложения пермо-триаса, около 1800 м. Таким образом, мощность пермо-триасового комплекса составляет здесь около 700 м. При этом следует учитывать, что упомянутая скважина № К-2 одновременно находится в осевой части поперечного, в отношении к Манычскому прогибу, Сальского поднятия, где мощность пермо-триаса, вероятно, значительно сокращены. Анализ геофизических материалов указывает на увеличение мощностей отложений пермо-триаса к западу и востоку от скважины № К-2 в сторону Пролетарского и Гидиловского участков Манычской зоны, где его мощности, видимо, составляют не менее 2000 м. В скважине № К-3 этого же профиля, расположенной в 15 км к северо-востоку от скважины № К-2, в пределах южного склона Кряжа Карпинского, под альбскими отложениями вскрыты дислоцированные каменноугольные породы донбасского типа; пермо-триасовые отложения отсутствуют.

Отсутствуют пермо-триасовые отложения в пределах обнаженного Донбасса и его восточного продолжения — Кряжа Карпинского, за исключением самой восточной его части (см. рис. 1).



В зоне южного окончания Русской платформы, к северу от Главного разлома Донбасса (<sup>1</sup>), пермо-триасовые отложения имеют значительное распространение. Зона их наибольших мощностей прижата к зоне Главного разлома. К северу мощности пермо-триаса постепенно убывают. В зоне Миллеровского поперечного поднятия пермо-триас отсутствует, а затем, далее к западу, в Харьковско-Бахмутской котловине, появляется вновь.

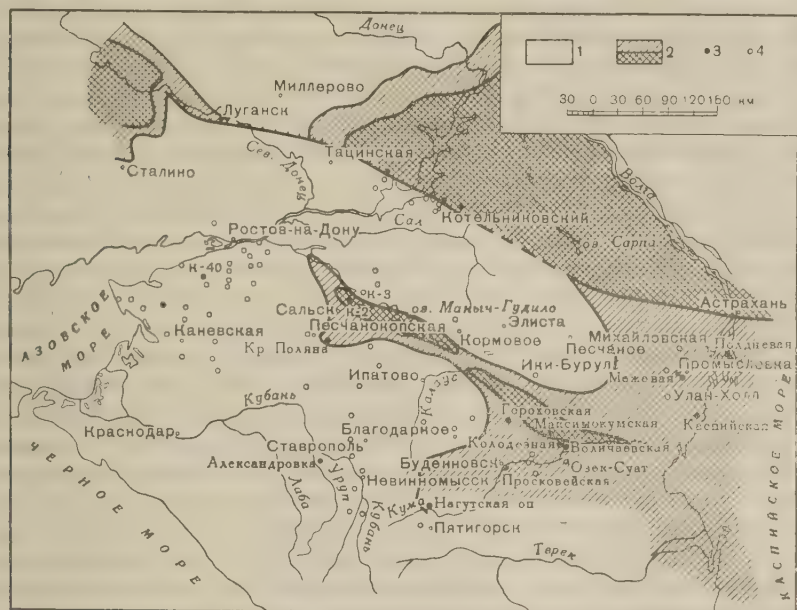


Рис. 1. Схема распространения верхнепермско-нижнетриасовых отложений в Предкавказье и сопредельных районах Русской платформы. 1 — область регионального отсутствия верхнепермско-нижнетриасовых отложений; 2 — область регионального распространения верхнепермско-нижнетриасовых отложений: а — уменьшенной мощности (100—200 м), б — увеличенной мощности ( $> 200$  м); 3 — скважины, вскрывшие метаморфизованные отложения фундамента и не встретившие верхнепермско-нижнетриасовых отложений

Таким образом, отложения пермо-триаса сбрасываются Донбасс и Кряж Карпинского. Характерно, что наибольшие мощности этих отложений располагаются к северу и к югу от этих тектонических элементов, в непосредственной близости от их бортов.

На востоке Кряжа Карпинского, на значительной прилегающей к нему части юга Русской платформы и в Восточном Предкавказье отложения пермо-триаса сравнительно маломощны, а в ряде пунктов вообще отсутствуют (см. рис. 1).

Литологическая характеристика пермо-триасовых отложений довольно однообразна. В основном это терригенные породы (глинистые алевролиты и песчаники, реже — аргиллиты), кирпичного и бурого цвета с довольно многочисленными серыми и голубовато-серыми пятнами и прослойками. Часто эти породы бывают довольно сильно карбонатизированы. Карбонатный материал, преимущественно кальцит, присутствует в виде примеси к глинистому цементу, а также в виде отдельных желваков и корочек, по видимому вторичного происхождения. Наиболее насыщенными пелитоморфным карбонатом являются алевролитовые прослои серого цвета, в то время как в красноцветных аргиллитах карбонатный материал отсутствует. В минералогическом отношении эти породы состоят преимущественно из угловатыми зернами кварца, обломками сильно разрушенных сланцевых пород.

реже — листочками слюд (преимущественно мусковит). Иногда встречаются сильно кальцитизированные обломки раковин, не поддающиеся определению в силу своей плохой сохранности. Цемент породы обычно глинистый, очень сильно обогащенный бурыми окислами железа.

Пермо-триасовые породы этого типа вскрыты большинством скважин в Предкавказье, в восточной части Кряжа Карпинского и к северу от Донбасса на южной окраине Русской платформы.

Несколько иной тип пермо-триасовых отложений встречен на Максимокумской площади, в скважине № Р-1, на глубине 3395 — 3500 м. Здесь эти отложения представлены чередованием красноцветных песчаников, алевролитов с серыми песчаниками, глинами и глинистыми известняками.

Преобладают красноцветные песчаники. Они представлены мелкозернистыми глинистыми, сильно ожелезненными разностями. Зерна обломочных минералов представлены в основном кварцем с нормальным и волнистым угасанием, обломками филлитов, серицитовых сланцев и кремнистых пород. Реже встречаются отдельные чешуйки мусковита и вкрапления вторичного карбоната. Из аксессуарных минералов присутствуют циркон и рутил. Из непрозрачных встречаются пирит, гематит, иногда полностью переходящий в бурые окислы железа, а также углистые остатки. Зерна кварца — угловатые, иногда с корродированными краями. Лучшей окатанностью обладают обломки сланцевых пород, имеющие окатанную или полуокатанную форму. Цемент этих пород базальный, глинисто-кремнистый, очень сильно ожелезненный. Вскрытые в этой скважине средние и крупнозернистые песчаники с глинисто-карбонатным цементом по минеральному составу обломочной части не отличаются от описанных выше.

Следующей разновидностью пород, присутствующих в этой скважине, являются известняки. Это в основном серые породы, занимающие в разрезе резко подчиненное значение. Основная масса этих пород состоит из однородного мелкоагрегатного кальцита, в котором наблюдаются обломки раковин двухстворок, остракоды, единичные сильно измененные мелкие фораминиферы и другие измененные органические остатки. В известняках встречаются прослои, обогащенные песчано-алевритовым материалом. Помимо кварцевых зерен, обломков сланцев и мусковита, здесь присутствуют единичные зерна сильно разрушенных плагиоклазов среднего состава, а также зерна биотита, хлорита, турмалина и рутила.

Кроме того, здесь же встречены оолитово-шламовые известняки. Оолиты достигают размеров 1,0 — 2,0 мм. Из органических остатков различаются плохо сохранившиеся обломки раковин и удлиненные образования, похожие на членики криноидей. Из обломочных компонентов помимо кварца присутствуют многочисленные обломки серицитовых и кремнистых сланцев и листочки слюды.

Таким образом, пестроцветные породы, вскрытые Максимокумской скважиной № Р-1, можно охарактеризовать как песчано-алевритовые с подчиненными прослоями серых пелитоморфно-органогенных и оолитово-шламовых глинистых известняков.

На Полдневском поднятии, в скважине № Р-3, на глубине 1734 м вскрыты красноцветные гравийно-галечниковые конгломераты. Вскрытая мощность этих конгломератов составляет более 100 м. Породы эти массивные, без следов слоистости. Обломки пород, входящих в состав конгломерата, имеют полуокатанные и угловатые очертания, размером от 1 до 5 см и более, и состоят из серых мелкозернистых алевролитов, частично разрушенных и ожелезненных, бурых ожелезненных сланцевых пород, иногда кремнецветных, отдельных обломков кварца, халцедона и других кремнистых пород. Порода прорывается жилами белого кристаллического доломита, мощность этих жил достигает 2,0 — 2,5 см. Цемент конгломерата песчано-глинистый, красноцветный.

Таким образом, в настоящее время в Предкавказье и на прилегающей к Донбассу части Русской платформы пермо-триасовые отложения представ

тены тремя типами пород. Наибольшее развитие имеют обломочные песчано-глинистые красноцветные породы; конгломераты и терригенно-карбонатные породы имеют подчиненное значение.

В минералогическом отношении красноцветные породы слагаются весьма однообразным комплексом минералов. Здесь преобладают кварцевые зерна и реже — слюды. Многочисленны обломки сланцевых и кремнистых пород. Из акцессорных минералов встречаются циркон, турмалин, рутил.

Таким образом, минеральный комплекс характерен наличием обломков подстилающих пород фундамента и устойчивых минералов. Только в известняках встречаются редкие единичные зерна сильно разрушенных плагиоклазов и биотит, частично или полностью перешедший в хлорит.

Такой характер минерального комплекса говорит о том, что породы пермо-триаса образовались за счет разрушения подстилающих отложений фундамента, в основном, по-видимому, верхнепалеозойского возраста.

Источники сноса в пермо-триасовое время можно разделить на два основных типа. К первому из них относятся крупные тектонические элементы, поставлявшие большое количество обломочного материала, который заполнил Манычскую впадину и территорию южной окраины Русской платформы, прилегающую к Донбассу. Такими источниками являются Донбасс, западная и центральная часть Кряжа Карпинского, а также Центральное и отчасти Западное Предкавказье. Кроме этих крупных источников сноса в восточном Предкавказье и на прилегающей к нему с севера части Кряжа Карпинского был развит второй тип источников сноса — внутренние источники. Это были в основном сравнительно небольшие палеозойские поднятия, поставлявшие обломочный материал в окружающие их прогибы.

В настоящее время имеется возможность несколько уточнить возраст красноцветных отложений. Раньше мы указывали на их пермо-триасовый возраст на основании их стратиграфического положения <sup>(1)</sup>. Теперь нам представляется более рациональным считать их возраст верхнепермско-нижнетриасовым. Именно в это время палеогеографическая обстановка была благоприятна для накопления красноцветных отложений. Верхнепермско-нижнетриасовые фаунистически охарактеризованные отложения, близкие по литологическому составу к красноцветным отложениям Предкавказья, известны к северу от Донбасса. Кроме того, в верхнем триасе в отдельных частях Предкавказья намечается начало платформенной трансгрессии, для которой характерно накопление уже морских сероцветных отложений. Все это позволяет датировать красноцветные отложения Предкавказской платформы как верхнепермско-нижнетриасовые.

Тектоническое положение этих отложений на Русской платформе и на Предкавказской неодинаково. Если в первом случае верхнепермско-нижнетриасовые отложения представлены осадками платформенного типа, то во втором случае они являются осадками переходного тектонического комплекса, указывающими на завершение геосинклинального этапа развития к верхнепермскому времени.

Приведенные данные подтверждают высказанные ранее предположения <sup>(2)</sup> о структуре Манычской зоны и характере тектонического режима Предкавказской платформы в пермо-триасовое время.

Институт геологии и разработки горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
18 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. И. Летавин, Н. А. Крылов, ДАН, 125, № 4 (1959). <sup>2</sup> А. И. Летавин, Новости нефт. техн., геология, № 7 (1959). <sup>3</sup> М. М. Мацкевич, Ю. Ф. Мерзенико, Новости нефт. техн., геология, № 7 (1959). <sup>4</sup> Я. П. Малавицкий, Тр. Моск. инст. нефтехимич. и газовой пром. им. Н. М. Губкина, в. 27 (1960).



С. М. ЦЕЙТЛИН

## ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ОЛЕДЕНЕНИЙ НА СЕВЕРО-ЗАПАДЕ СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 14 XII 1960)

В результате сопоставления четвертичных отложений ледниковой и внеледниковой зон северо-запада Сибирской платформы выявились некоторые особенности отдельных оледенений и появилась возможность наметить ряд общих закономерностей развития оледенений на указанной территории в течение плейстоцена.

В геологической истории нижнего отдела четвертичного периода — эоплейстоцена — этой территории мы не находим никаких признаков, которые могли бы указывать на развитие оледенений в это время. Однако в эоплейстоцене, и особенно в его второй половине, подготавливались условия благоприятствующие оледенению: нарастало ухудшение климата и происходило поднятие области будущего центра оледенений — массива Путорана. Амплитуда поднятия массива Путорана, судя по положению эоплейстоценовых накоплений и морен максимального оледенения, вероятно, превышала 500 м. Наряду с этим, в самом конце эоплейстоцена и особенно в нижнем плейстоцене — ко времени, предшествующему максимальному оледенению, — в северную часть Западной Сибири, Таймырскую низменность и в Енисейскую депрессию проникли воды морской трансгрессии (1, 3-5).

Таким образом, решающими местными причинами развития максимального оледенения явились: понижение температуры, увеличение количества осадков в связи с общим увлажнением климата подступившими близко к массиву Путорана водами морских бассейнов и, наконец, поднятие самого массива Путорана.

От центра оледенения, располагавшегося в истоках р. Курейки, Тембенчи, Виви и Северной, ледники максимального оледенения распространялись на 900—1000 км к западу и юго-западу и на 700 км к востоку и юго-востоку. Общая площадь территории, занятой ледниками максимального оледенения, составила не менее 1,4 млн. км<sup>2</sup>. Мощность ледникового покрова, исходя из положения ненарушенных следов этого оледенения, оценивается по крайней мере в 600 м и вряд ли была больше 1000 м. Представляется, что в условиях повышенной влажности оледенение охватило сразу большую площадь, т. е. оно началось не из одного центра, а из ряда местных центров, расположенных как в массиве Путорана, так и на его периферии. В дальнейшем ледники местных центров сомкнулись, образовав единый ледниковый покров.

Палеоботанические материалы позволяют высказать предположение о холодном и влажном климате первой половины и конца времени максимального оледенения. Полных спорово-пыльцевых данных, характеризующих весь разрез этого времени, нет; однако наличие в осадках морозобойных клиньев, криотурбаций, линз льда и других образований, свойственных перигляциальной зоне, свидетельствует о еще большем понижении температур и усилении сухости климата в определенный отрезок развития максимального оледенения.

По данным изучения разрезов озерно-ледниковых отложений времени максимального оледенения можно отметить, что продолжительность влажного и холодного периода в течение этого оледенения была значительно большей, чем сухого и холодного.

Тазовскому оледенению также предшествовали морская трансгрессия (так называемая мессовская) и поднятие массива Путорана. В долине р. Нижней Тунгуски амплитуда поднятия оценивается в 60 — 70 м, а в центре массива Путорана она достигала 200 м.

Мессовская трансгрессия перед самым началом тазовского оледенения сменилась санчуговской трансгрессией; воды этой последней покрыли значительную часть севера Западной Сибири, а также Таймырскую низменность и Енисейскую депрессию вплоть до устья р. Подкаменной Тунгуски. Развитие тазовского оледенения происходило одновременно с этой трансгрессией <sup>(1)</sup>.

Оледенение к югу от массива Путорана распространилось до долины р. Нижней Тунгуски, а на юго-западе охватило междуречье Нижней Тунгуски и Енисея (бассейны Сухой Тунгуски и Фатъянихи, западная часть бассейна Бахты) и достигало устья Подкаменной Тунгуски. Конфигурация площади оледенения показывает, что тазовский ледник больше разрастался к западу и юго-западу. Площадь этого оледенения была почти вдвое меньше, чем максимального оледенения.

Несмотря на грандиозный размах санчуговской трансгрессии — наибольшей среди всех других трансгрессий плейстоцена в этом районе, — ее наличие не обеспечило сильного увлажнения климата и, следовательно, большого роста ледникового покрова. Вероятно, это объясняется холодностью вод санчуговского бассейна (характерными обитателями ее вод были арктические виды морских моллюсков <sup>(1,3)</sup>) и малым, в связи с этим, испарением с поверхности этого бассейна <sup>(2)</sup>.

Тазовское оледенение было сравнительно кратковременным: оно оставило после себя малоомощные морены, а во внеледниковой зоне — незначительные толщи осадков. Однако климатические условия во время этого оледенения были довольно суровыми; следы криогенных нарушений этого оледенения видны в перигляциальной зоне на том же расстоянии, что и максимального оледенения — в 500 км от края ледника.

Значительно меньшие размеры тазовского оледенения по сравнению с максимальным и при этом четкость следов суровой климатической обстановки, заметных почти во всей толще тазовских накоплений перигляциальной зоны, могут, по-видимому, свидетельствовать о достаточно продолжительном периоде холода и сухости во время этого оледенения.

Следующему, зырянскому оледенению предшествовала казанцевская трансгрессия, распространившаяся по долине Енисея вплоть до района Игарки — Ермакова <sup>(1)</sup>, а также и поднятие в ледниковой зоне северо-запада Сибирской платформы, которое в долине Нижней Тунгуски оценивается в 70—80 м.

Зырянские ледники образовали сплошной покров в центре массива Путорана (до линии озер Онека — Бильчаны), а перед его фронтом располагались изолированные ледники гор Хагды-Хихо, Таймурских гор, ряда участков в бассейне среднего течения р. Кочечумо и др.

От массива Путорана ледники распространились на запад и юго-запад примерно на 500 км, а к востоку и юго-востоку не более чем на 400 км. Общая площадь зырянского оледенения не превышала 0,5 — 0,6 млн. км<sup>2</sup>.

Надо полагать, что условия повышенной влажности этого века были сравнительно кратковременными, и отдельные ледники не успели разрастись и сомкнуться. Наоборот, четкие и ясные следы мерзлотных явлений в накоплениях зырянского века (мерзлотные клинья, линзы льда, следы децелиовиальных процессов), широко развитых даже в значительном удалении от зырянских ледников (в 750 км — в бассейне верхнего течения Нижней Тунгуски), свидетельствуют, вероятно, о том, что сухость и низкие темпе-

ратуры были характерны для большей части этого века. Сказанному не противоречат и спорово-пыльцевые данные; во внеледниковой зоне распространены типичные представители перигляциальной растительности — полынь, лебедовые, арктические виды плаунов и др.

Сартанское оледенение было последним и наименьшим оледенением плейстоцена. Оно наступило после каргинской межледниковой трансгрессии и поднятия массива Путорана. Поднятие последнего составило 150—200 м (<sup>6</sup>), а в долине Нижней Тунгуски не превышало 30—40 м.

Горно-долинное или, может быть, полупокровное сартанское оледенение охватило самую центральную часть массива Путорана. Площадь его распространения составляет 100 тыс. км<sup>2</sup>. Ледники сартанского оледенения распространились несколько больше к западу и северо-западу (до 200 км от центра массива), чем к востоку (около 150 км).

Столь малая площадь сартанского оледенения связана, вероятно, с тем, что условия, благоприятствующее разрастанию ледников, были весьма кратковременными. Наоборот, имеется много свидетельств весьма большой суровости климата времени этого оледенения. Следы морозобойных клинцев, линз льда в осадках сартанского века, а также наличие безлесных пространств устанавливаются в 500—700 км от границ поля сартанского оледенения.

Все изложенное о плейстоценовых оледенениях северо-запада Сибирской платформы позволяет наметить некоторые общие закономерности их развития.

Во-первых, от максимального к сартанскому оледенению уменьшается величина (площадь) оледенений. Это обстоятельство, вероятно, связано с уменьшением поступления атмосферных осадков, что, в свою очередь, может быть объяснено или уменьшением размаха морских трансгрессий, или охлаждением вод трансгрессий.

Во-вторых, от максимального к сартанскому оледенению усиливается сухость климата веков оледенений. Усилением сухости обусловлено расширение зоны распространения перигляциальных явлений. Если в век максимального оледенения развитие перигляциальных процессов распространяется примерно на 500 км от края ледника, то в сартанское время следы таких процессов наблюдаются уже в 700 км от границ области оледенения.

Однако надо учитывать, что суммарная площадь развития оледенений и перигляциальных процессов в течение плейстоцена непрерывно сокращается. Так, ширина полосы оледенения и перигляциальной зоны в век максимального оледенения составляет 1500 км, в зырянский век 1100—1200 км и в сартанский век 800—900 км. Это обстоятельство должно свидетельствовать о том, что в плейстоцене на северо-западе Сибирской платформы ясно проявляется устойчивая тенденция к последовательному уменьшению площади территорий, испытывающих отчетливое воздействие оледенений. Следовательно, вообще можно говорить и о тенденции к улучшению климатических условий в течение геологической истории плейстоцена.

В-третьих, от максимального к сартанскому оледенению существенно меняется соотношение между продолжительностью времени влажности (т. е. времени разрастания оледенения) и временем сухости (т. е. усиления суровости климата) во время каждого оледенения. Если для максимального оледенения длительнее период влажности, то для сартанского века, наоборот, — продолжительность сухого и холодного климатического отрезка будет значительно большей, чем влажного и холодного.

В-четвертых, обращает на себя внимание то обстоятельство, что всем оледенениям этой части Сибирской платформы предшествовали межледниковые морские трансгрессии в Приенисейской Сибири и в конце межледниковий — поднятия области массива Путорана.

Наконец, в-пятых, разрастание ледниковых покровов происходило больше в западном направлении, чем в восточном. Подобное явление может быть объяснено преобладанием приноса осадков воздушными течениями



западных румбов. Такое направление поступления осадков, надо полагать, было характерным по крайней мере для периода разрастания ледников.

Интересно отметить, что в современном распределении осадков района массива Пutorана также четко выявляются различия западной и восточной части: западная часть этого района получает на 30—40% больше осадков, чем восточная.

Геологический институт  
Академии наук СССР.

Поступило  
13 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. А. Архипов, Тр. Геол. инст. АН СССР, в. 30 (1960). <sup>2</sup> О. А. Дроздов, Вопр. географии, Сборн. статей к XVIII Международн. географич. конгрессу, Изд. АН СССР, 1956. <sup>3</sup> М. А. Лаврова, С. Л. Троицкий, Хронология и климаты четвертичного периода, Сборн. к XXI сессии Международн. геол. конгр., 1960. <sup>4</sup> А. И. Попов, Ледниковый период на территории Европейской части СССР и Сибири, М., 1959. <sup>5</sup> В. Н. Сакс, Тр. Инст. геол. Арктики, 14 (1951). <sup>6</sup> С. А. Стрелков, В. Д. Дибнер, Н. Г. Загорская и др., Тр. Инст. геол. Арктики, 91 (1959).

Н. П. ЗАТЕНАЦКАЯ

О СВЯЗИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД  
С СОСТАВОМ ПОРОВЫХ ВОД ГЛИНИСТЫХ «ВОДОУПОРНЫХ» ПОРОД

(Представлено академиком Н. М. Страховым 14 IX 1960)

В настоящее время в литературе имеются весьма немногочисленные сведения о связи химического состава подземных вод с составом вод, содержащихся в тонких порах «водоупорных» глинистых пород (<sup>1, 4, 6</sup>), хотя на важность изучения этой взаимосвязи указывали еще В. И. Вернадский (<sup>3</sup>), А. Н. Бунеев (<sup>2</sup>) и ряд других исследователей.

Задачей настоящей работы являлось исследование химического состава вод, содержащихся в слабопроницаемых, «водоупорных» глинистых породах, перекрывающих и подстилающих водоносные горизонты Тобол-Ишимского водораздела, и выявление их связи с горизонтами подземных вод. Для решения этой задачи нами были проведены экспедиционные полевые исследования, позволившие изучить геолого-гидрогеологические условия территории, и экспериментальные работы по комплексному изучению жидкой и твердой фазы в системе вода — порода, дающие представления о направлении геохимических процессов, протекающих при взаимодействии глинистых пород с насыщающими их водами.

Район исследований находится в пределах центральной части Тобол-Ишимского водораздела, относимого к древнеаллювиальной неогеновой равнине, на юго-западе Западно-Сибирской низменности, между 54 — 56° с. ш. и 66 — 69° в. д.

В геологическом строении района участвуют мощные (более 700 м) толщи полого залегающих песчано-глинистых мезозойских, третичных и четвертичных отложений. Нами изучалась лишь верхняя (до 100 м) часть отложений, представленная (снизу вверх) морскими глинами чеганской свиты верхнего эоцена — нижнего олигоцена ( $Pg_{2-3}^{3-1}$ ), континентальными озерно-аллювиальными песчано-алевритовыми отложениями среднего — верхнего олигоцена ( $Pg_3^{2-3}$ ), неогеновыми глинами аральской свиты ( $N_1^{1-2}$ ), покровными ( $N_2 - Q_1$ ) суглинками и ниже-среднечетвертичными песчано-глинистыми отложениями ( $Q_{1-2}$ ).

Подземные воды приурочены к четвертичным суглинкам и песчано-глинистым отложениям ( $N_2 - Q_1$ ;  $Q_{1-2}$ ) и к песчано-алевритовой толще среднего — верхнего олигоцена ( $Pg_3^{2-3}$ ). Грунтовые воды покровных суглинков и ниже-среднечетвертичных песчано-глинистых отложений не имеют сплошного распространения на исследуемой территории, залегая обычно на глубине 2 — 5 м.

Подземные воды, заключенные в песчано-алевритовой толще среднего — верхнего олигоцена, образуют выдержанный в пределах Тобол-Ишимского водораздела довольно мощный (15 м на юге и 80 м на севере) водоносный горизонт, залегающий на глубине 10 — 20 м от поверхности. По условиям водопроявления средне-верхнеолигоценовый водоносный горизонт на большей части является напорным, высота напора 5 — 10 м. В кровле горизонта залегают аральские глины мощностью 5 — 20 м, подошвой служат глины чеганской свиты мощностью 35 — 100 м. Водоносный горизонт имеет незначительный уклон (0,0008 — 0,00025) в направлении с юго-запада на северо-восток и несколько больший уклон (0,002) в направлении дренирующих его долины р. Ишима, древней долины и крупных озерных котловин. Водообильность горизонта незначительная, — благодаря тому, что в строении его участвуют тонкие пески и алевриты.

Химический состав подземных вод четвертичных и средне-верхнеолигоценовых отложений пестрый. Общая минерализация вод колеблется от 2 до 52 г/л (по данным более 600 анализов); по составу они крайне разнообразные — от гидрокарбонатно-натриевых, через сульфатно-натриевые и хлоридно-магниево-натриевых и хлоридно-кальциево-натриевых. Пестрота химического состава подземных и поверхностных вод свидетельствует о том, что исследуемая территория представляет пример развития двух параллельно идущих процессов: континентального соленакопления, с одной стороны, и выщелачивания — с другой, — что необходимо связывать с бессточностью территории и геологической историей ее развития.

Влияние процессов, ведущих к засолению и рассолению почв и подстилающих их пород, на химический состав подземных вод, заключенных в четвертичных и в средне-верхнеолигоценовых отложениях, можно выявить посредством изучения химического состава вод, отжатых из глинистых пород, перекрывающих и подстилающих водоносные горизонты. С этой целью в пределах водораздела нами были выбраны характерные участки, где резко проявлялось рассолонцевание почв вплоть до образования солодей, и участки, где почвенный покров представлен солонцово-солончаковыми разностями. В пределах выделенных участков были пробурены скважины; по разрезам скважин изучен химический состав поровых вод, отжатых из четвертичных суглинков и глин ( $N_2 - Q_1$ ), аральских глин ( $N_1^{1-2}$ ), глинистых алевритов среднего — верхнего олигоцена ( $Pg_3^{2-3}$ ) и морских чеганских глин ( $Pg_2^{3-4}$ ); исследованы также породы, содержащие эти воды, и определен состав воды вскрытых водоносных горизонтов.

Экспериментальные исследования проведены на более чем 60 монолитах, отобранных из 20 скважин в интервалах глубин от 1 до 94 м.

По гранулометрическому составу аральские глины представлены в основном тяжелыми разностями с содержанием фракции  $< 0,001$  мм 70 — 80%, чеганские и четвертичные глины представлены более легкими разностями с содержанием фракции  $< 0,001$  мм 35 — 50%, и алевриты содержат фракцию  $< 0,001$  мм в количестве 6 — 20%.

Исследуемые породы в большинстве случаев находятся в состоянии полного водонасыщения ( $K_w = 1$ ), естественная влажность их изменяется от 20 до 50%. Содержание органического вещества в аральских и четвертичных глинах в среднем составляет 0,3%, в чеганских глинах 1,3% и в глинистых алевритах среднего олигоцена доходит до 6 — 12%.

Содержание карбонатов в аральских и чеганских глинах незначительное (0,5%) и повышается для четвертичных суглинков и глин до 6%. Содержание гипса для всех исследуемых пород крайне низкое (0,01 — 0,1%).

Отжатие вод из монолитов проводили в специальных приборах (пресс-формах) конструкции П. А. Крюкова (4) под давлением 250 кГ/см<sup>2</sup>, создаваемым 4-тонным гидравлическим прессом.

Определение содержания  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Na^+$  (по разности) (табл. 1) отжатых вод из-за небольшого объема пробы (3 — 5 мл, реже до 10 мл) проведено с помощью полу- и микрометодов, в лаборатории Гидрохимического института АН СССР под руководством П. А. Крюкова.

Скважины №№ 395, 173 и 2 (табл. 1) расположены на участках выщелачивания и рассолонцевания почв и подстилающих их пород; они вскрыли слабоминерализованную воду в средне-верхнеолигоценовом водоносном горизонте. Общим для всех разрезов является невысокая минерализация отжатых из глинистых пород вод (0,6 — 5,8 г/л) и ее увеличение в направлении сверху вниз, а также низкая минерализация вскрытых этими скважинами водоносных горизонтов (0,6 — 2,2 г/л).

По составу поровые воды изменяются от гидрокарбонатно-натриевых через сульфатно-натриевые до хлоридно-натриевых, коэффициент  $\frac{Na}{Cl}$  изменяется от 9,0 до 1,0. Химический состав вод, отжатых из глинистых во-



Таблица 1

Химический состав поровых вод глинистых пород и вод средне-верхнеслигоценового водоносного горизонта

Глубина отбора монолита, м	Порода, возраст	pH	Минерализация		HCO <sub>3</sub> '	SO <sub>4</sub> "	Cl'	Ca	Mg"	Na	Na Cl	Cl—Na Mg
			г/л	мг-экв/л								
Скважина № 395, глубина 19,3 м, понижение на равнине												
3,8	Глина N <sub>1</sub> <sup>1—2</sup>	7,82	1,538	40,90	10,45	6,99	3,01	1,24	0,82	18,99	6,10	—
5,5	То же	7,82	1,945	55,72	6,25	14,60	6,97	2,58	0,93	24,35	3,48	—
7,0	» »	7,73	2,138	63,90	6,58	17,16	8,21	3,02	9,42	19,51	2,37	—
12,0	» »	7,80	2,764	90,08	5,04	4,86	35,14	4,51	4,17	36,36	1,03	—
	Песок тонкозерн.											
12,8*	Pg <sub>3</sub> <sup>2—3</sup>	7,50	2,211	68,32	8,60	5,86	19,70	4,07	6,16	23,87	1,2	—
7,9*	Алеврит											
15,0	Pg <sub>3</sub> <sup>2—3</sup>	7,60	1,303	35,58	10,20	2,60	4,99	1,39	2,38	14,02	2,78	—
Скважина № 173, глубина 90,0 м, посреди березового колка												
	Глина											
8,0	N <sub>1</sub> <sup>1—2</sup>	8,37	0,597	16,10	4,05	2,30	1,70	1,13	0,21	6,71	3,76	—
10,8	То же	8,37	0,849	22,48	5,98	4,21	1,05	0,62	0,92	9,70	9,22	—
	Алеврит											
17,0	Pg <sub>3</sub> <sup>2—3</sup>	8,37	0,919	25,86	3,93	6,19	2,81	1,76	0,92	10,25	3,63	—
32,0	То же	8,37	2,095	66,70	7,04	5,71	20,60	4,65	8,06	20,64	1,00	—
50,0	» »	8,48	4,761	153,62	6,39	24,24	46,28	6,20	16,54	54,07	1,16	—
	Глина											
56,0	Pg <sub>2—3</sub> <sup>3—4</sup>	8,37	5,785	190,58	5,29	27,09	62,91	8,06	21,84	65,39	1,03	—
	Алеврит											
31,1*	Pg <sub>3</sub> <sup>2—3</sup>	8,00	2,250	69,06	12,10	3,86	17,97	3,40	8,30	22,58	1,20	—
Скважина № 2, глубина 100,0 м, терраса древней долины												
	Глина											
48,0	Pg <sub>2—3</sub> <sup>3—4</sup>	7,46	1,311	37,30	6,62	6,68	5,35	2,48	2,82	13,35	2,42	—
67,0	То же	7,52	1,672	49,80	6,58	6,10	12,20	2,60	2,60	19,70	1,58	—
82,0	» »	6,38	2,166	71,0	3,13	4,39	28,01	3,20	3,28	29,02	1,04	—
94,0	» »	7,14	2,470	80,20	3,37	7,73	29,02	3,28	4,32	32,50	1,12	—
11,88*	Песок											
20,10	Q <sub>1—2</sub>	7,50	0,615	15,64	7,60	0,16	0,11	4,18	2,69	0,89	8,2	—
Скважина № 399, глубина 18,4 м, плоская равнина												
	Глина											
4,0	N <sub>2</sub> —Q <sub>1</sub>	6,69	27,064	985,60	3,32	14,76	474,72	109,81	153,36	229,63	0,8	1,60
	Глина											
6,8	N <sub>1</sub> <sup>1—2</sup>	7,27	23,833	863,52	2,26	40,45	389,05	85,21	158,69	187,84	0,48	1,26
14,5	То же	7,24	24,010	863,46	3,24	29,40	401,60	70,90	149,06	214,28	0,50	1,43
16,5	» »	7,47	23,514	838,56	4,28	47,54	367,42	70,70	136,69	212,89	0,57	1,14
	Алеврит											
13,6*	Pg <sub>3</sub> <sup>2—3</sup>	7,00	18,218	655,68	4,40	34,06	28938,	57,11	112,22	158,51	0,51	1,17
17,5	Pg <sub>3</sub>											
Скважина № 489, глубина 13,7 м, пологий склон к безымянному озеру												
	Глина											
1,5	N <sub>2</sub> —Q <sub>1</sub>	7,51	50,071	1562,0	6,52	531,0	243,5	26,4	213,1	541,20	2,22	—
	Глина											
2,0	N <sub>1</sub> <sup>1—2</sup>	7,28	35,447	1240,96	0,98	132,56	486,94	168,11	185,99	266,38	0,54	0,86
3,0	То же	7,66	25,465	919,60	2,80	17,25	439,75	117,64	125,30	216,86	0,49	1,75
4,5	» »	6,62	18,797	675,00	2,35	28,80	306,40	79,60	101,30	156,60	0,51	1,49
	Алеврит											
6,0	N <sub>1</sub> <sup>1—2</sup>	6,85	16,830	601,00	3,80	28,00	268,70	59,20	71,85	169,45	0,63	1,39
	Глина											
7,5	N <sub>1</sub> <sup>1—2</sup>	6,84	12,895	455,80	3,91	17,40	206,60	41,30	48,10	138,50	0,66	1,44
	Алеврит											
3,0*	Pg <sub>3</sub> <sup>2—3</sup>	6,80	10,387	355,94	9,60	17,50	150,73	30,0	36,63	112,15	0,74	1,08
8,75	Pg <sub>3</sub>											
» № 484, глубина 10,4 м, склон к оз. Жаргаин												
	Суглинок											
1,0	N <sub>2</sub> —Q <sub>1</sub>	7,50	47,173	1534,2	8,10	353,0	406,0	23,50	206,0	537,6	1,32	—
2,5	То же	7,48	17,994	600,88	3,44	83,15	213,81	26,90	57,44	216,1	1,01	—
3,0	» »	7,92	13,384	444,24	4,23	60,77	157,12	14,98	40,83	166,31	1,06	—
	Суглинок											
3,4*	N <sub>2</sub> —Q <sub>1</sub>	7,80	10,410	348,76	5,6	44,77	124,01	16,91	39,80	116,01	0,93	0,20

\* Водоносный горизонт. Над чертой — установившийся уровень подземных вод и глубина отбора пробы воды, под чертой — глубина появления подземных вод.

онасыщенных пород по скважинам №№ 395, 173 и 2, свидетельствует о азбавлении и оттеснении в нисходящем направлении более минерализованных поровых вод поступающими пресными инфильтрационными водами опреснения средне-верхнеолигоценового водоносного горизонта. Этот процесс сопровождается выщелачиванием и рассолонцеванием самих глинистых пород и метаморфизацией содержащихся в них вод.

Скважины №№ 399, 489 и 484 (табл. 1) расположены на юге исследуемой территории, на участках засоления почв; они вскрыли минерализованную воду (10 — 18 г/л) в средне-верхнеолигоценовом водоносном горизонте. Общим для всех указанных разрезов скважин является высокая минерализация поровых вод (13 — 50 г/л) и ее возрастание в направлении снизу вверх. Характерными особенностями состава отжатых вод по скважинам №№ 399 и 489 (глубина 2,0 — 7,5 м) является отсутствие в них легкорастворимых сульфатов ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{MgSO}_4$ ), незначительное содержание карбонатов и присутствие солей  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ , которые сообщают отжатым водам хлоридно-магниево-натриевый и хлоридно-кальцево-натриевый состав.

Коэффициент  $\frac{\text{Na}}{\text{Cl}}$  отжатых вод меньше единицы и равняется 0,40 — 0,57, коэффициент  $\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}}$  составляет 1,1 — 1,6. Образование в отжатым водах таких солей, как  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ , может происходить лишь за счет обменных реакций в процессе засоления между водами, насыщающими глинистые породы и содержащими в достаточно больших количествах ион  $\text{Na}^+$ , и поглощающим комплексом тонкодисперсных, высокоемких (сумма поглощенных катионов до 60 мг-экв на 100 г породы) аральских глин, в составе которого содержится поглощенный  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Таким образом, при формировании химического состава вод, пропитывающих исследуемые глинистые породы, наиболее вероятны обменные реакции между содержащейся в глинах водой и поглощающим комплексом пород, имеющие место как на участках рассоления и рассолонцевания глинистых пород с образованием в них гидрокарбонатно-натриевых поровых вод, так и на участках засоления глин с образованием хлоридно-магниево-натриевых и хлоридно-кальцево-натриевых поровых вод.

Сравнение химического состава вод, отжатых из глинистых пород, перекрывающих и подстилающих средне-верхнеолигоценовый водоносный горизонт, с составом вод этого горизонта (табл. 1) указывает на их тесную взаимосвязь. Так, например, поровые воды, отжатые из аральских глин скважины № 173, расположенной посреди беззольного колка, имеют минерализацию 0,6 — 0,8 г/л; вода, отжатая из обводненных глинистых алевроитов среднего — верхнего олигоцена, имеет минерализацию 0,9 г/л (глубина 17,0 м); по составу отжатые воды однотипны и относятся к гидрокарбонатно-сульфатно-натриевым водам. Повышение минерализации вод обводненной средне-верхнеолигоценовой песчано-алевритовой толщи глубь по разрезу скважины (0,9 — 4,7 г/л) подтверждает поступательный характер процесса выщелачивания пород и опреснения содержащихся в них вод.

По данным наших исследований, состав вод средне-верхнеолигоценового водоносного горизонта в большинстве случаев отражает состав поровых вод, содержащихся в перекрывающей его толще аральских глин.

Лаборатория гидрогеологических проблем }  
им. Ф. П. Саваренского  
Академии наук СССР

Поступило  
12 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Е. Бабинец, Сборн. Проблемы гидрогеологии, М., 1960. <sup>2</sup> А. Н. Буев, Тр. Лаб. гидрогеол. проблем им. Ф. П. Саваренского, 6 (1949). <sup>3</sup> В. А. Верадский, История минералов земной коры, ч. 1, в. 1, Л., 1933. <sup>4</sup> В. В. Краснев, Сов. геол., Сборн. 56 (1956). <sup>5</sup> П. А. Крюков, Сборн. Совр. методы исследования физико-химических свойств почв, М.—Л., 4, в. 2, 1947. <sup>6</sup> П. А. Крюков, Л. П. Цыба, Гидрохимич. матер., 27 (1959).

В. Г. КУШЕВ

## СПОДУМЕНОВЫЕ ПЕГМАТИТЫ УКРАИНЫ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 14 XII 1960)

Сподуменовые пегматиты до последнего времени не были известны в пределах хорошо изученного Украинского кристаллического щита (УКЩ), хотя естественно было предполагать, что подобные пегматиты здесь присутствуют. Поэтому при проведении Лабораторией геологии докембрия АН СССР тематических работ в восточной части УКЩ учитывалась возможность находки сподуменовых пегматитов.

Впервые сподумен был обнаружен автором в 1957 г. при петрографических исследованиях, а затем — в 1959 г. в коренном залегании после ревизии керн скважин и некоторых горных выработок.

Геологическое строение района развития пегматитов. Район распространения пегматитов представляет собой субмеридиональную полосу метаморфических пород шириной от 1,5 до 2,5 км, образующих крупную синклинали, ось которой погружается к северу. Метаморфические породы, вмещающие пегматиты, представлены мраморовидными доломитами, биотитовыми микросланцами и метасоматическими кварцитами. Ниже залегают магнетито-амфиболовые кварцы и сланцы. К востоку и западу метаморфические породы граничат с обширными полями гранито-гнейсов и мигматитов верхнеархейского возраста, среди которых встречаются интрузии микроклиновых и аплитовидных гранитов.

Форма и условия залегания пегматитовых тел. Пегматиты встречены в западном крыле синклинали и составляют серию уплощенных жильных тел, залегающих в целом согласно с направлением сланцеватости вмещающих метаморфических пород. Иногда отмечаются слабо-секущие тела. Контакты пегматитов с боковыми породами резкие и сравнительно правильные. Падение тел крутое, под углами  $75-90^\circ$  к востоку. Мощность переменная, колеблющаяся от 10—50 см до 10—15 м. Большинство тел вскрывается только буровыми скважинами, и проследить их по простиранию и падению не удалось. Две жилы наблюдались в подземных выработках.

Внутреннее строение пегматитов. Пегматиты обнаруживают достаточно отчетливую зональность. В экзоконтактах наблюдается узкая зона измененных пород шириной 3—5 см, где развиваются альбит, турмалин и апатит. Вдоль контактов прослеживается зона мелкозернистой альбитовой породы, достигающей 30 см. Затем начинается крупнозернистый пегматит, состоящий из крупных кристаллов микроклина, кварца и мелкозернистого альбита. В этих участках концентрируется и сподумен; кроме него здесь же присутствуют турмалин и апатит. Центральная часть некоторых жил сложена крупнозернистым кварц-пертитовым пегматитом, может присутствовать кварцевое ядро. В других жилах правильная зональность отсутствует, и породы с различной структурой распределены участками и пятнами.

Минеральный состав пегматитов довольно простой; он обнаруживает некоторые вариации как в различных телах, так и в различных породах, слагающих пегматиты.



Существенно-калиевый полевой шпат — натровый микроклин с тонкопертитовым строением. Нередко содержит графические вроски кварца и почти всегда альбитизирован; при этом появляются пертиты замещения или же альбит нацело замещает микроклин. Количество его может колебаться от единичных зерен до 40% объема породы.

Альбит содержит не более 5—6% анортитового компонента и присутствует либо в виде пластинчатых и лейстовидных кристаллов, либо — агрегатов мелких зерен. Он замещает, кроме микроклина, сподумен и турмалин. Количество альбита колеблется от 10 до 90% объема породы.

Кварц обычно сливной, возникает, очевидно, позже остальных минералов; иногда слагает мономинеральные участки, но чаще составляет 3—10%.

Сподумен распределен в пегматитах неравномерно, в некоторых жилах он вообще отсутствует. Чаще всего им обогащены крупнозернистые породы; в мелкозернистых альбитовых оторочках сподумен встречается в виде редких зерен. Сподумен образует уплощенные или призматические кристаллы, удлинённые по [001], нередко с полисинтетическими двойниками по (110) и простыми по (100). Размеры кристаллов от 1—2 до 5—10 см в длину. Свежий минерал имеет белый, розоватый или слегка голубоватый цвет, полупрозрачен. Измененные зерна, замещенные альбитом, агрегатами слюдистых минералов и альбита, теряют прозрачность и приобретают сероватый, зеленоватый или буроватый цвет и шелковистый блеск. Разница в составе слабо измененного и существенно измененного сподуменов (данные анализов в процентах) видна из табл. 1. Рентгеновское изучение показало

Таблица 1

Окисел	Сподумен		Лепидолит
	слабоизменен.	измененный	
SiO <sub>2</sub>	64,72	64,46	44,74
TiO <sub>2</sub>	нет	нет	нет
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,28	26,98	36,66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	нет	0,27	0,32
FeO	нет	0,14	нет
MnO	нет	0,05	0,06
MgO	0,06	0,14	0,34
CaO	нет	0,38	0,08
Na <sub>2</sub> O	1,20	3,60	0,48
Li <sub>2</sub> O	5,71	3,66	3,50
Rb <sub>2</sub> O	—	—	0,62
K <sub>2</sub> O	0,81	0,30	9,56
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,68	0,94	4,42
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	0,06	—
Сумма	99,46	100,98	100,78

идентичность описываемого минерала с эталоном сподумена. В иммерсии для сподумена определены:  $N_g = 1,676$ ;  $N_p = 1,663 (\pm 0,002)$ ;  $N_g - N_p = 0,013$ , —  $2V = 72^\circ$ .

Турмалин представлен двумя разновидностями — шерловой и полихромной. Апатит, гранат, анатаз присутствуют в незначительном количестве и устанавливаются лишь в тяжелой фракции протолок. Отмечаются также минерал группы тантало-ниобатов и гельвин, которые различимы в породах невооруженным глазом.

Литиевый мусковит наблюдается в ряде жил, где он возникает при замещении микроклина и сподумена. Лепидолит встречен в одной маломощной жиле, где слагает приконтактную оторочку шириной около 15 см, образуя агрегаты чешуйчатых и пластинчатых кристаллов с поперечником до 3—4 мм. Химический состав лепидолита (в процентах) приведен в табл. 1.

**Возраст пегматитов.** Возрастное их положение определяется по соотношению с вмещающими породами и путем определения абсолютного возраста. Сподуменовые пегматиты дают резкие интрузивные контакты с вмещающими метаморфическими и метасоматическими породами, возраст которых попадает в интервал 2000—2100 млн. лет (определен по слюдам и некоторым метасоматическим минералам). Определение абсолютного возраста по лепидолиту калиево-аргоновым и рубидиево-стронциевым методами дает цифры 2040 и 1930 млн. лет (Э. К. Герлинг и М. Л. Яценко;  $\lambda_k = 5,5 \cdot 10^{-11} \text{ год}^{-1}$ ;  $\lambda_\beta = 4,72 \cdot 10^{-10} \text{ год}^{-1}$ ), т. е. литиевые пегматиты данного района относятся к верхнеархейским образованиям и по возрасту близки известным магматическим и метаморфическим породам и метасоматитам.

**Генезис пегматитов.** Изучение взаимоотношений минералогии литиевых пегматитов дает основания полагать, что литиевые минералы описываемых образований возникли метасоматическим путем при наложении процесса метасоматоза на жильные гранитоидные породы, по составу близкие олигоклазовым и кварц-микроклиновым пегматитам. Перекристаллизация и явления метасоматоза были вызваны литийсодержащими растворами, путями поступления которых служили крупные разрывные нарушения. Это подтверждается широким распространением процессов щелочного метасоматоза в описываемом районе; зоны образующихся метасоматитов (эгиринитов, альбититов) также приурочены к тектоническим разрывам. Эволюция источника метасоматических растворов во времени обусловила проявление натриевой и затем литиевой минерализации.

**Заключение.** Описываемыми пегматитами, вероятно, не исчерпываются возможные области распространения подобных образований в пределах УКЩ. Возможность присутствия их предопределяется сходством геологического строения УКЩ и других районов развития докембрия, где известны поля сподуменовых пегматитов, и поэтому данная находка не является случайностью. Это необходимо учитывать при проведении дальнейших геологических исследований и обращать самое серьезное внимание на изучение пегматитов, особенно в восточной части УКЩ, тем более, что литий установлен спектральными анализами в пегматитах некоторых полей Украины.

Лаборатория геологии докембрия  
Академии наук СССР

Поступило  
9 XII 1960

Д. Ф. СОКОЛОВ и Т. Н. СУДНИЦЫНА

## СОСТАВ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НЕКОТОРЫХ ЛЕСНЫХ ПОЧВ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 4 XI 1960)

Закономерные изменения элементарного состава гуминовых кислот связаны с природными условиями гумусообразования. Увеличение относительного содержания углерода в молекулах гуминовых кислот и, соответственно, уменьшение в них Н и О наблюдается от сильноподзолистых почв к мощным и южным черноземам. В аналогичном порядке возрастает и содержание функциональных групп, способных к обменным реакциям. При переходе от низшей к высшей стадии гумусообразования в молекулах гуминовых кислот понижается содержание активных кислых групп и увеличивается конденсированность ароматических ядер в них <sup>(5)</sup>.

Отмеченные изменения в составе гуминовых кислот влекут за собой ряд физических и физико-химических изменений как в отношении интенсивности их окраски, зависящей от наличия различных хромоформных групп, в молекуле степени внутренней окисленности, так и в отношении сорбционных их свойств.

С целью более глубокого изучения и познания природы гуминовых кислот, сформировавшихся в различных почвенно-климатических условиях, под разнопородным составом древостоев, было проведено определение их оптических свойств.

Почвы, из которых выделены гуминовые кислоты для спектрофотометрических измерений, по содержанию гумусовых веществ, отношению гуминовых кислот к фульвокислотам и к почвенным гуминам, различны (табл. 1). По фракционному составу и некоторым другим физико-химическим свойствам их можно подразделить на три группы. К I группе относятся торфянисто-перегнойные и подзолистые почвы, в составе которых преобладают бурые гуминовые кислоты и в незначительном количестве гуматы кальция (фракция 2). Ко II группе — остаточный оподзоленно-осолоделый солонец, где бурые гуминовые кислоты превосходят содержание кислот двух других фракций. Они отличаются от почв I группы присутствием гуминовых кислот 1-й фракции, относительное содержание которых с глубиной закономерно возрастает и в горизонте В<sub>2</sub> достигает 39%. К III группе относятся темносерые лесные почвы, выщелоченные, маломощные и обыкновенные черноземы. В них гуматы кальция превалируют над суммарным содержанием гуминовых кислот 1-й и 3-й фракций. Бурые гуминовые кислоты в горизонте В<sub>1</sub> выщелоченного и обыкновенного черноземов отсутствуют, в связи с чем возрастает содержание гуминовых кислот фракции 2, а иногда и фракции 1 (в почве под лиственницей).

Выделение гуминовых кислот и определение их оптических свойств \* проводилось по методике, разработанной лабораторией биохимии почв Почвенного института АН СССР <sup>(4,1)</sup>.

Концентрация растворов гуматов натрия, подготовленных для спектрофотометрических измерений, была выравнена по содержанию в них углерода в расчете 0,136 г/л.

На рис. 1 представлены данные спектрофотометрических измерений растворов гуматов натрия гуминовых кислот из различных почв. Гуминовые

\* Определение оптических свойств гуминовых кислот проведено в лаборатории биохимии почв, руководимой проф. М. М. Кононовой, при консультации Н.П. Бельчиковой, выражаем сердечную благодарность.



Фракционный состав гуминовых кислот и отношения между основными группами гумуса исследованных почв

Почва, тип леса и насаждение	Глубина взятия образца, см	С, % к сух. веще- ству	Состав гуминовых кислот*		
			фракция 1	фракция 2	фракция 3
Маломощный подзол. Ельник-черничник, IV бонитета, возраст 100 — 120 лет. Кадниковское лесничество, Вологодской обл.	6—15	0,52	13,5 70,3 9,7	1,9 9,9 0,0	3,8 19,8 2,8
	25—30	0,72	77,6 7,3	0 15,5	22,4 8,2
Темно-серая лесная почва. Ясенево-снытевая дубрава, II бонитета, возраст 220 лет. Теллермановское опытное лесничество, Воронежской обл. (квартал 37)	3—13	6,34	23,5 9,0	50,0 27,2	26,5 8,9
	13—23	2,46	20,0 2,5	60,3 34,7	19,7 8,1
	23—33	2,36	5,5 5,2	76,6 37,8	17,9 6,6
	33—43	1,35	10,5 22,0	76,2 2,2	13,3 1,9
	6—8	9,66	84,3 29,0	8,4 3,2	7,3 2,8
Остаточный оподзоленно-осолоделый солонец. Солонцовая дубрава, IV бонитета, возраст 60 — 70 лет. Там же (квартал 29)	8—9	2,48	82,9 22,9	9,1 6,5	8,0 3,7
	9—23	2,45	69,2 7,6	19,6 25,0	11,2 11,1
Выщелоченный чернозем под 27-летним дубовым насаждением, II бонитета. Моховский лесхоз, урочище «Черниково» Орловской обл.	1—10	6,95	17,4 7,9	57,2 24,4	25,4 6,7
	10—20	5,20	20,2 6,6	62,6 30,2	17,2 12,0
	20—30	4,41	13,5 0,0	61,9 28,1	24,6 11,3
	55—65	2,03	0 9,5	71,3 23,4	28,7 9,2
	0,5—10	6,50	22,6 9,1	55,6 22,7	21,8 10,9
Выщелоченный чернозем под 27-летним насаждением лиственницы сибирской, Ia бонитета. Там же	10—20	5,15	21,3 7,6	53,2 24,6	25,5 10,9
	20—30	4,31	17,6 0,0	57,1 22,9	25,3 17,6
	55—65	1,88	0 0,0	56,5 23,0	43,5 6,4
	2—10	6,09	0 0,0	78,2 25,2	21,8 3,9
	20—30	2,86	0 0,0	86,6 29,4	13,4 2,3
Чернозем обыкновенный под 59-летним дубово-кленовым насаждением. Велико-Анадольский участок Мариупольской агролесомелиоративной станции (квартал 78)	40—50	2,21	0 4,1	92,7 29,4	7,3 3,0
	1,5—10	2,93	11,2 2,6	80,5 32,8	8,3 3,7
	10—20	2,68	6,6 2,7	83,9 30,5	9,5 3,2
	20—30	2,20	7,5 1,4	83,7 19,7	8,8 14,1
	40—50	1,42	4,0	56,0	40,0

\* Процентное отношение С гуминовых кислот к С гумусовых веществ. (над чертой) и С почвенных гуминов (под чертой).

кислоты маломощного подзола и торфянисто-перегнойной почвы характеризуются более светлой окраской и пониженными значениями коэффициента ослабления света ( $E$ ). Из них несколько выделяется гуминовая кислота с

горизонта В<sub>1</sub> последней почвы (кривая 5). Она обладает повышенной способностью к ослаблению света, что, вероятно, связано с различием условий гумусообразования. В них гуминовые кислоты больше окислены и соответственно меньше оводнены.

В области длинных волн (726 мμ) величины оптической плотности гуминовых кислот всех исследованных почв варьируют в относительно

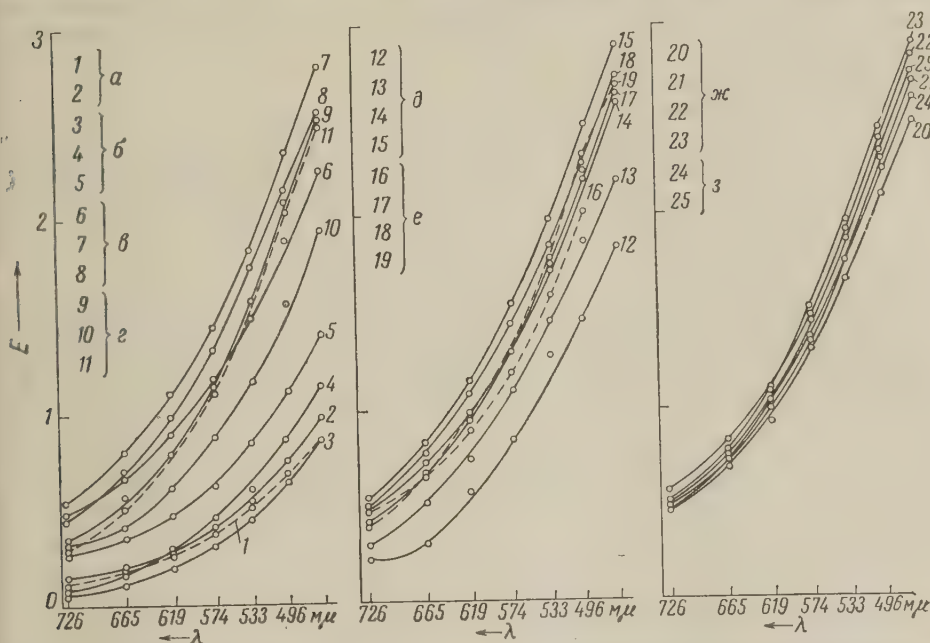


Рис. 1. Ослабление света растворами гуматов натрия, выделенными из декальцинированных почв. а — маломощный подзол: 1 — горизонт А<sub>2</sub>, глубина 10—15 см, ельник-черничник, 2 — гор. В, 25—30 см, ельник-черничник; б — торфянисто-перегнойная глеевато-суглинистая: 3 — горизонт А<sub>0</sub>'', 8—16 см, 4 — гор. А<sub>1</sub>'', 20—30 см, 5 — гор. В<sub>1</sub>, 40—50 см; в — чернозем обыкновенный, дубово-кленовое насаждение: 6 — гор. А, 2—10 см, 7 — гор. А, 20—30 см, 8 — гор. В<sub>1</sub>, 40—50 см; г — остаточный оподзоленно-осолоделый солонец, дубняк: 9 — гор. А<sub>1</sub>, 6—8 см, 10 — гор. А<sub>2</sub>, 8—9 см, 11 — гор. А<sub>2</sub>В<sub>1</sub>, 9—23 см; д — темносерай лесная, ясенево-снытевая дубрава: 12 — гор. А<sub>1</sub>, 3—13 см, 13 — гор. А<sub>1</sub>'', 13—23 см, 14 — гор. А<sub>1</sub>'', 23—33 см, 15 — гор. А<sub>1</sub>'', 33—43 см; е — выщелоченный чернозем, дубовое насаждение: 16 — гор. А, 1—11 см, 17 — гор. А, 11—21 см, 18 — гор. А, 21—31 см, 19 — гор. В<sub>1</sub>, 55—65 см; ж — выщелоченный чернозем, лиственный насаждение: 20 — гор. А, 0,5—10 см, 21 — гор. А, 10—20 см, 22 — гор. А, 20—30 см, 23 — гор. В<sub>1</sub>, 55—65 см; з — чернозем маломощный, дубовое насаждение: 24 — гор. А<sub>1</sub>', 1,5—10 см, 25 — гор. А<sub>1</sub>'', 40—50 см

незначительных интервалах, что в какой-то степени указывает на однородность их химической природы. Тем не менее показатели коэффициента ослабления света  $E$  для гуминовых кислот обыкновенного чернозема (кривые 6—8) как в этой, так и в синей части спектра (длина волны 465 мμ) в несколько раз выше, чем гуминовых кислот маломощного подзола или верхних горизонтов (А<sub>0</sub>'' и А<sub>1</sub>'') торфянисто-перегнойной почвы. Более высокой оптической плотностью выделяется гуминовая кислота из 20—30-сантиметрового слоя обыкновенного чернозема (кривая 7) — в красной части спектра она выше в 4,4, а в синей в 3,2 раза, — в сравнении с плотностью гуминовой кислоты горизонта А<sub>2</sub> маломощного подзола.

Оптическая плотность гуминовых кислот остаточных солонцов, благодаря иному их фракционному составу, несколько понижена в сопоставлении с показателями гуминовых кислот чернозема.

Оптическая плотность гуминовых кислот возрастает с глубиной. Исключение представляет гуминовая кислота из горизонта А<sub>2</sub> (кривая 16), выделяющаяся значительным снижением коэффициента ослабления света в си-

ней части спектра, что указывает на существенные различия природы и свойств гуминовых кислот отдельных горизонтов, не выявленные групповым и фракционным составом гумусовых веществ.

В целом гуминовые кислоты остаточно-оподзоленных солонцов по оптическим свойствам ближе стоят к черноземам. Этим положением еще раз подтверждается ранее высказанное соображение (<sup>2,3,6</sup>), что под пологом дубовых лесов остаточные оподзоленно-осолодевшие солонцы в современных условиях по своему составу и показателям отношений между гуминовыми кислотами и двумя основными группами гумусовых веществ приближаются к темно-серым лесным почвам.

Оптические свойства гуминовых кислот темно-серых лесных почв довольно близки к свойствам гуминовых кислот выщелоченного и обыкновенного черноземов. Особенно высокой оптической плотностью выделяется гуминовая кислота подгоризонта  $A_1'''$  (33—43 см) темно-серой почвы (кривая 15). Она повторяет ход кривой гуминовой кислоты горизонта  $B_1$  выщелоченного чернозема под листовенничным насаждением (23).

Значительные отклонения в показателях оптической плотности гуминовых кислот отдельных глубин горизонта  $A$  установлены в темно-серой лесной почве под ясеневоснытевой дубравой (кривые 12—15). В них коэффициенты ослабления света как при длинных, так и коротких волнах закономерно увеличиваются с глубиной. Следует отметить, что оптическая плотность гуминовой кислоты подгоризонта  $A_1'$  темно-серой почвы в синей части спектра даже меньше плотности гуминовой кислоты горизонта  $B_1$  торфянисто-перегнойной почвы. Все это связано со стадиями гумусообразования, со степенью «старения» гуминовых кислот, молекулы которых не только различно окислены, но усложнены и конденсированы.

Меньшие отклонения коэффициентов ослабления света гуминовых кислот установлены в выщелоченном черноземе (20—22).

Рассмотренные данные показывают, что наибольшие оптические плотности гуминовых кислот связаны с повышенным содержанием гуматов кальция. Более высокой способностью к ослаблению света обладают гуминовые кислоты из нижних частей перегнойно-аккумулятивного горизонта почв, что связано с усложненностью их молекул, различной степенью окисленности, т. е. изменением природы этих веществ. Гуминовые кислоты подзолистых и торфянисто-перегнойных почв обладают пониженной способностью к ослаблению света как при длинных, так и коротких волнах, что коррелирует с показателями фракционного состава гуминовых кислот и отношением в них гуминовых кислот к фульвокислотам.

Темно-серые лесные почвы по составу и оптическим свойствам гуминовых кислот занимают среднее положение между черноземами и подзолистыми почвами, что отмечалось М. М. Кононовой и Н. П. Бельчиковой (<sup>4,1</sup>). Это положение можно распространить только на гуминовые кислоты поверхностных слоев перегнойно-аккумулятивного горизонта (подгоризонты  $A_1'$  и  $A_1''$ ); гуминовые кислоты нижних слоев этого горизонта ( $A_1'''$  и  $A_1''''$ ) по составу и коэффициенту ослабления света ничем не отличаются от свойств гуминовых кислот выщелоченных и обыкновенных черноземов.

Лаборатория лесоведения  
Академии наук СССР

Поступило  
3 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. П. Бельчикова, Тр. Почвен. инст. АН СССР, 38 (1951). <sup>2</sup> С. В. Зонн, Тр. Инст. леса АН СССР, 3 (1950). <sup>3</sup> С. В. Зонн, А. К. Алешина, Тр. Инст. леса АН СССР, 7 (1951). <sup>4</sup> М. М. Кононова, Н. П. Бельчикова, ДАН, 72, № 1 (1950). <sup>5</sup> Т. А. Кухаренко, ДАН, 89, № 1 (1953). <sup>6</sup> Д. Ф. Соколов, С. С. Францевич, Тр. Инст. леса АН СССР, 15 (1954).



Н. Д. БЕЛЫЙ

## ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА РАЗВИТИЕ ИКРЫ СУДАКА И ТАРАНИ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 30 XII 1960)

До сих пор еще не вполне ясно, в какой степени необходим дневной свет для развития и роста животных, в особенности водных организмов. Имеются указания на то, что прямой солнечный свет инактивирует каталазу в крови рыб (особенно у рыб, ведущих придонный образ жизни) и тем самым, по-видимому, отрицательно влияет на процессы физиологического окисления в их организме<sup>(3)</sup>.

К. И. Семенов<sup>(4)</sup> показал, что освещение прямым светом оказывает сильное влияние на строение личинок осетра. Отход личинок в опытах с освещением прямым солнечным светом был всегда выше, чем в контроле, и основная масса их здесь погибала еще до начала перехода на активное питание.

Учитывая, что обычно развитие икры и личинок осетра проходит на незначительных глубинах, куда мало или вовсе не попадает свет, можно было ожидать отрицательного действия света (как необычного фактора) на развитие личинок этого вида рыб.

Иное следует ожидать у рыб, проводивших ранние стадии своего развития в местах с обилием дневного света.

Наблюдениями рыбаков и многих исследователей установлено, что судак, лещ и тарань обычно нерестятся на незначительных глубинах. Многие авторы указывают на нахождение икры упомянутых рыб на глубинах 0—50 м. Учитывая это, естественно предположить, что у этих рыб в результате приспособляемости и отбора развитие икры при дневном освещении протекает хорошо, и, наоборот, при отсутствии света (как необычном явлении) развитие будет протекать хуже. Так ли это, мы покажем ниже. Сейчас же отметим, что изучение размножения упомянутых рыб на искусственных нерестилищах показало, что они нерестятся на глубине до 20 м. Судак и тарань нерестятся в любую пору суток, а лещ в большинстве нерестится утром. В. И. Владимиров<sup>(2)</sup>, К. И. Семенов<sup>(5)</sup> показали, что в низовье Днепра на глубине 6—10 м, а в Каховском водохранилище на 7—10 м поксметр бездействует, что указывает на отсутствие здесь света. Следовательно, судак, лещ и тарань нерестятся не только на мелководье, где имеется изобилие света, а и на большой глубине, если там есть субстрат для рассева икры и где свет полностью отсутствует.

Наблюдение за развитием икры на больших глубинах показало, что она здесь развивается так же, как и на мелководье. Отсюда естественно сделать вывод, что развитие икры при полном отсутствии света протекает так же, как и при изобилии его. В работе, посвященной размножению рыб и развитию икры на больших глубинах (Белый, 1960 г.), мы указываем на то, что у судака процент гибели икры, развивавшейся на больших глубинах, почти такой же, как и у икры, развивавшейся на незначительных глубинах. Например, на глубинах 2—3 м отход икры равнялся 6—11%, а на глубине 17—20 м 5—11%. Аналогичную картину мы наблюдаем и у леща. Это свидетельствует о том, что глубина, а вместе с ней и свет, не являются ре-

шающим фактором в развитии икры. Получив такие данные в природе, мы решили поставить опыты в лабораторных условиях по влиянию света на развитие икры. Одна порция в 100 икринок содержалась на протяжении всего опыта при круглосуточном свете, вторая порция — при круглосуточной темноте, а третья, контрольная, — в обычных световых условиях: ночью темно, днем светло.

Чтобы создать темноту, икру помещали в кристаллизаторы, окрашенные снаружи асфальтовым черным лаком. Эти кристаллизаторы с икрой прикрывались большими кристаллизаторами, также окрашенными снаружи лаком.

Круглосуточное освещение проводилось так: днем икра развивалась в помещении при дневном свете, а ночью при электричестве (лампа в 10 вт). В контроле икра днем развивалась при дневном свете, а ночью кристаллизатор с икрой покрывался большим кристаллизатором, окрашенным снаружи лаком.

В каждый кристаллизатор, где воды было по 250 мл, помещали (как в опыте, так и в контроле) всего по 100 икринок, с тем чтобы они были рассредоточены и не испытывали бы недостатка в кислороде. Вода менялась раз в сутки. Количество  $O_2$  и pH определяли в момент смены воды. Количество кислорода в опыте и контроле было одинаковым (6—8 мг/л). Икру для опыта брали из гнезд, засеянных производителями рыб в Бакайском заливе (низовье Днепра).

Наблюдая за икрой, находящейся при разном освещении, мы не заметили различия в ее развитии. На это также указывает время выклева личинок. Выклев личинок судака произошел одновременно на свету, в темноте и в контроле. Из икры, развивавшейся на свету, выклев личинок начался на сутки позже, чем в темноте и в контроле, но окончился выклев везде одновременно.

Таблица 1

Развитие икры судака					Развитие икры тарани				
Дата	t-ра воды, °C	число выклон. эмбрионов			дата	t-ра воды, °C	число выклон. эмбрионов		
		свет	темнота	контроль			свет	темнота	контроль
4 V	14	—	—	—	4 V	14	—	—	—
5 V	14	—	—	—	5 V	14	—	—	—
6 V	15	—	—	—	6 V	15	—	—	—
7 V	16	—	—	—	7 V	16	—	—	—
8 V	18	60	44	42	8 V	18	—	—	—
9 V	16	49	56	48	9 V	17	—	44	48
10 V	17	—	—	10	13 V	17	66	40	44
11 V					15 V	17	34	16	4
12 V									

Примечания. I. Гибели икры и личинок судака не было, за исключением 2 личинок, погибших в контроле 12 V; выклюнувшиеся эмбрионы во всех случаях имели нормальный вид, активно плавали, имели слабо пигментированные глаза. II. Гибели икры и личинок тарани не было, за исключением 4 икринок, погибших в контроле 7 V; выклюнувшиеся эмбрионы во всех случаях имели нормальный вид, уродств не наблюдалось.

Следует отметить, что выклев у икры, развивавшейся на свету, менее растянут, чем у икры, развившейся в темноте и в контроле. Так, например (см. табл. 1), у судака на свету и в темноте он длился двое суток, а в контроле трое. Подобное наблюдается и у тарани. Здесь выклев на свету продолжался также двое суток, а в темноте и в контроле — трое.

Выклюнувшихся личинок продержали в тех же условиях, при которых развивалась икра, двое суток, а затем их зафиксировали и промерили. Измерения показали, что двухдневные личинки судака, развивавшиеся на свету и в темноте, имели одинаковую длину; в контроле личинки были несколько меньше (см. табл. 2).

Таблица 2

Условия содержания икры и личинок	2-дн. личинки судака, l в мм	2-дн. личинки тарани, l в мм
Круглосуточный свет	10,5 (10,3—10,7)	13,8 (12,8—14,6)
Круглосуточная тем- нота	10,45 (9,7—10,7)	14,2 (13,9—14,7)
Днем — свет, ночью — темнота (контроль)	10,3 (9,8—10,6)	14,2 (13,5—14,5)

Размеры личинок тарани, развивавшихся в темноте и в контроле, были совершенно одинаковы, а развивавшихся на свету — немного меньше.

Из этого мы делаем вывод, что отсутствие света не влияет отрицательно на развитие икры и личинок тарани, хотя последние в природе всегда держатся освещенных мест. Известно, что личинки судака в природе предпочитают глубокие места, где света недостаточно. Несмотря на это, наличие света не влияет отрицательно на развитие икры и личинок этого вида рыб. При наличии круглосуточного освещения они растут в длину даже лучше, чем в темноте и в контроле. Итак, развитие икры при круглосуточном освещении и круглосуточной темноте протекает с одинаковой интенсивностью как у судака, так и у тарани. Этот вывод согласуется с исследованиями Пинкус-ена, показавшего, что при одинаковой диете (писцидин) развитие голова-сиков *Rana temporaria*, размножавшейся на мелководье, где освещение изобилии, идет одинаково хорошо в темноте и на свету (цит. по <sup>(1)</sup> стр. 336).

Из вышеприведенного ни в коем случае нельзя делать вывод, что икра упомянутых рыб может хорошо развиваться и под непосредственными лучами солнца. Беглые наблюдения за развитием икры на гнездах показали, что в гнездах с обращенной вниз икрой отход меньше, чем в таковых, повернутых икрой вверх, т. е. когда есть возможность попадания лучей непосредственно на икру.

Институт гидробиологии  
Академии наук УССР

Поступило  
29 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Алпатов, Среда и рост животных, Сборн. Рост животных, 1935, стр. 326.  
В. И. Владимиров, Условия размножения рыб в нижнем Днепре и Каховское гидростроительство, Киев, 1955. <sup>3</sup> Т. И. Привольнев, Изв. Всесоюз. научно-иссл. инст. озерн. и речного рыбн. хоз., 33, 127 (1953). <sup>4</sup> К. И. Семенов, ДАН, 13, 937 (1957).



Член-корреспондент АН СССР Н. А. КРАСИЛЬНИКОВ и Т. Ф. КУИМОВА

## ИНАКТИВАЦИЯ АНТИФАГОВОГО АНТИБИОТИКА НУКЛЕИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Актиномицеты, как известно, могут вырабатывать одновременно или порознь два типа антибиотиков — антимикробные и антифаговые. Нам было показано, что антифаговый антибиотик защищает культуру продуцента от литического действия фага. Культура становится нечувствительной к фагу, как только в ней начинается процесс синтеза антифагового антибиотика, а это происходит на 2—3 сутки роста. Культура 4—5-суточного возраста имеет максимум антибиотика и становится совсем иммунной к фагу (<sup>1</sup>).

В настоящем сообщении мы приводим данные о взаимодействии антифагового антибиотика с фагом в присутствии нуклеиновых кислот — дезоксирибонуклеиновой (ДНК) и рибонуклеиновой (РНК). ДНК, как известно, является важнейшим компонентом клетки микроба при формировании фаговых частиц.

В работе была использована культура актиномицета *Act. globisporii* штамм 81. Эта культура активно образует антифаговый антибиотик, подавляющий ряд различных видов актинофагов. Из актинофагов для опыта были взяты штаммы 26, 36, 105 и 3. Все они довольно активно лизируют клетки актиномицетов разных видов, в том числе и упомянутый подопытный штамм 81. Эти фаги относятся к полифагам.

Препарат ДНК, выделенный из тимуса теленка, был получен нами в лаборатории антибиотиков Московского университета. Рибонуклеиновая кислота получена с кафедры биологии почв университета от И. В. Асеевой за что авторы выражают ей свою глубокую благодарность.

Указанные актинофаги инактивировались антифаговым антибиотиком штамма 81. В раствор актинофагов с активностью  $10^7$  прибавлялся нативный антибиотик 81, смесь выдерживалась при комнатной температуре несколько часов и затем анализировалась на активность фагов. Опыт показал, что при этих условиях актинофаги полностью инактивируются, при соприкосновении с мицелием актиномицета лизиса они не вызывают.

В такую инактивированную смесь мы прибавляли ДНК или РНК разных дозах (0,1—5 мг/мл) и через некоторое время снова анализировали ее, устанавливали активность фагов. Метод проверки активности фагов обычный: фаговыми частицами заражалась культура актиномицета, и при лизису клеток его определялась литическая способность фагов. Результаты этих многократно повторенных опытов приведены в табл. 1.

В этих опытах к смеси актинофаг + мицелий (или споры) актиномицета + антибиотик тут же прибавлялись нуклеиновые кислоты. Через 24—48 час. производился анализ смеси. Как видно из табл. 1, актинофаг в контроле (без антибиотика) полностью лизировал культуру актиномицета, в присутствии антибиотика лизис отсутствует, фаги полностью инактивированы. При одновременном прибавлении ДНК культура актиномицетов лизируется нацело, как в контроле. Таким образом, фаг сохраняет свои

Таблица 1

Защитное действие ДНК и РНК от антифагового антибиотика  
81 при воздействии на фаги

Вариант опыта	Актинофаги			
	26	105	36	3
Контроль (актинофаг без антибиотика)	+++++	+++++	+++++	+++++
Актинофаг+антибиотик	—	—	—	—
Актинофаг+антибиотик+ДНК	+++++	+++++	+++++	+++++
Актинофаг+антибиотик+РНК	—	—	—	—
Актинофаг+ДНК	+++++	+++++	+++++	+++++
Актинофаг+РНК	+++++	+++++	+++++	+++++

Примечание. Здесь и в табл. 2 знак +++++ означает полный лизис культуры, знак — отсутствие лизиса.

литическую активность. РНК не оказывает защитного действия на фаговые частицы, в присутствии ее последние полностью инактивируются антибиотиком.

В следующей серии опытов мы обрабатывали растворами нуклеиновых кислот фаговые частицы после воздействия на них антибиотиком.

Актинофаги помещали на 24 часа в раствор антифагового антибиотика и после этого воздействовали ДНК или РНК в течение 24 и 48 час. Результаты опытов приведены в табл. 2, из которой видно, что актинофаг, обработанный предварительно антибиотиком, не восстанавливает своей литической активности при последующем воздействии нуклеиновыми кислотами.

Таблица 2

Влияние нуклеиновых кислот на антифаговую активность антибиотика 81

Вариант опыта	Актинофаги			
	26	105	36	3
Контроль (актинофаг без антибиотика)	+++++	+++++	+++++	+++++
Актинофаг+антибиотик+через 24 часа ДНК	—	—	—	—
Актинофаг+антибиотик+через 24 часа РНК	—	—	—	—
Антибиотик+ ДНК+через 24 часа актинофаг	+++++	+++++	+++++	+++++
Антибиотик+РНК+через 24 часа актинофаг	—	—	—	—

Непосредственного влияния ДНК на фаговые частицы мы не могли отметить, даже когда применяли очень большие дозы ее (до 20 мг/мл).

Когда же мы смешивали антибиотик с ДНК и спустя некоторое время (час.) этой смесью воздействовали на актинофаги, то последние не теряли своей литической активности. Антибиотик при воздействии на него нуклеиновой кислоты (ДНК) утратил свои антифаговые свойства. Следовательно, ДНК инактивирует этот антибиотик, защищает исследуемые фаги. К этим свойствам не обладает (табл. 2).

ДНК инактивирует только антифаговый антибиотик. На антимикробные антибиотики она не оказывает угнетающего действия. Антимикробный титр антибиотика, полученного от той же культуры актиномицета *Act. globisporus* штамм 81, нисколько не изменился при воздействии на него даже больших доз ДНК (табл. 3). РНК тоже не оказала никакого действия.

Т а б л и ц а 3

Влияние ДНК на активность антимикробного антибиотика, продуцируемого *Act. globisporus* штамм 81— зоны подавления роста тест-микробов (в миллиметрах по радиусу)

Тест-организм	Контроль— антибио- тик без ДНК	Антибио- тик+ДНК	Тест-организм	Контроль— антибио- тик без ДНК	Антибио- тик+ДНК
Актинофаг <i>Bact. coli</i>	12 7	0 7	<i>Staphylococcus</i> <i>aureus</i> 209 <i>Bac. subtilis</i>	6 5	7 5

Наши наблюдения, о которых здесь сообщалось, касаются только одного антибиотика и четырех актинофагов. Насколько вообще специфично взаимодействие их с ДНК или РНК в опытах с другими культурами, пока мы не можем сказать. В литературе по этому вопросу тоже нет указаний. Нам известна только одна работа <sup>(2)</sup>, в которой также отмечалось инактивирующее действие ДНК и, слабее, РНК на антифаговый антибиотик одного актиномицета. Наши исследования продолжаются.

Поступило  
15 II 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Т. Ф. К у и м о в а, Микробиология, № 4 (1961). <sup>2</sup> E. Hall, G. Asheshov, J. Gen. Physiol., 37, № 2, 217 (1953).



Б. М. ГРАЕВСКАЯ и Р. Н. ЩЕДРИНА

# О ПРИРОДЕ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В НАДПОЧЕЧНИКАХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ

(Представлено академиком Т. Д. Лысенко 29 XII 1960)

В современной литературе важная роль в развитии лучевой реакции организма отводится структурным и функциональным нарушениям надпочечников (<sup>1-8</sup>). Между тем, характер и природа изменений этих желез под влиянием ионизирующей радиации, выяснение которых необходимо для понимания их значения в общей реакции организма, продолжают оставаться недостаточно изученными.

В настоящей работе исследованы морфологические изменения, наступающие под влиянием радиации в корковом и мозговом слоях надпочечника, и сделана попытка выяснить, вызываются ли эти изменения непосредственным воздействием радиации на эти органы или они обусловлены дистанционным влиянием.

Опыты проводились на белых мышах в возрасте 8—10 недель, весом  $28,8 \pm 0,9$  г. Животные подвергались однократному облучению в дозе 600 г при следующих условиях: 180 кв, 15 ма, фильтры 0,5 мм Cu + 1 мм Al, расстояние 30 см, мощность дозы 30—35 г/м. Часть животных облучалась тотально, у другой группы мышей облучалась область надпочечников, у животных третьей группы область надпочечников экранировалась и облучались остальные участки тела. Контролем служили необлученные животные. Экранирование осуществлялось с помощью свинцовых пластинок толщиной 3 мм.

В разные сроки после облучения (2 часа; 1; 2; 4; 8 и 30 суток) животные декапитировались, надпочечники извлекались, очищались от соединительной ткани, взвешивались и подвергались гистологической обработке. Фиксация проводилась в спирт-формол-уксусном растворе в модификации Бродского. Препараты окрашивались по методу Мейера кислым гемалюном. Общая площадь надпочечников и их отдельных слоев определялась с помощью планиметра. В качестве критерия, характеризующего размер клеток и ядер, нами использовалось широко применяемое многими авторами измерение диаметра клеток и ядер (<sup>10, 11</sup>). Для измерения размеров клеток и клеточных ядер, а также толщины зон коркового слоя надпочечников, использовался окуляр-микрометр. В каждом варианте опыта измерялось

Т а б л и ц а 1

Вариант опыта	Число жи- вотн.	Средн. вес жи- вотных, г	$P_{ж}$	Средн. вес надпочечни- ков, г	$P_{н}$	Вес. надпо- чечн. Вес тела
Контроль	12	$28,8 \pm 0,9$	—	$5,4 \pm 0,5$	—	1,8
2 часа	8	$25,4 \pm 0,5$	3,4	$6,2 \pm 0,6$	1,0	2,4
24 часа	8	$26,2 \pm 0,7$	2,1	$5,8 \pm 0,4$	0,6	2,2
48 час.	5	$24,0 \pm 0,7$	4,3	$8,0 \pm 0,5$	3,7	3,3
8 дней	18	$22,8 \pm 0,8$	5	$8,6 \pm 0,6$	4	3,7

не менее 200 клеток и ядер. Полученные результаты были обработаны статистически.

Нами обнаружено возрастание веса надпочечников после облучения (табл. 1). Отчетливое увеличение веса желез отмечено уже через 2 часа после облучения. В связи со значительной потерей веса облученными животными отношение веса надпочечников к весу тела возрастает по мере увеличения срока от момента облучения. Аналогичные результаты приводятся рядом авторов (<sup>3, 8, 9, 12</sup>).

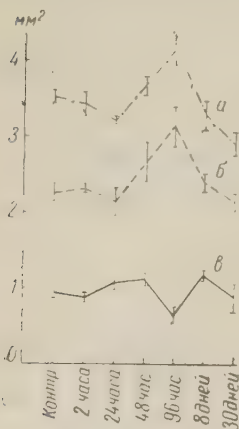


Рис. 1. Действие рентгеновского облучения в дозе 600 г на площадь всего надпочечника (а) и коркового (б) и мозгового (в) слоев

Измерение общей площади надпочечника и площадей его отдельных слоев (рис. 1) показали, что под влиянием общего облучения к 4 суткам происходит некоторое общее увеличение размеров надпочечника, обусловленное главным образом соответствующим увеличением размеров коркового слоя. Площадь мозгового слоя в этот период несколько уменьшается.

Измерение толщины различных зон коркового слоя у облученных мышей в разные сроки после воздействия 600 г (рис. 2) показало, что размеры клубочковой зоны на протяжении 30 суток после облучения существенно не меняются. Толщина пучковой зоны в течение первых 2 суток после облучения уменьшается, через 4 суток возвращается к норме, а в последующие сроки резко падает. Уменьшение толщины после облучения отмечено и для сетчатой зоны. Это уменьшение оказывается

наиболее отчетливо выраженным на 4 сутки после облучения, в последующие сроки толщина сетчатой зоны постепенно восстанавливается.

Для выяснения вопроса о том, вызываются ли морфологические изменения в надпочечниках непосредственным действием радиации на железы или они возникают в результате дистанционных влияний со стороны облученного организма, проводилось сопоставление выраженности этих изменений в надпочечниках при общем облучении животного, при локальном облучении желез и при их экранировании и облучении остальных участков тела. Эти сравнения проводились на 4 сутки после облучения в связи с тем, что в этот срок исследуемые морфологические изменения оказывались наиболее выраженными.

Отмеченное ранее возрастание общей площади надпочечников было примерно одинаковым при всех вариантах облучения (рис. 3а), что свидетельствует о преимущественно дистанционной природе этих изменений. Что касается толщины пучковой и сетчатой зон, то изменения, наступающие на 4 сутки после облучения, были наиболее сильно выражены при общем облучении. Отклонения от нормы в локально облученных и экранированных надпочечниках весьма невелики и приблизительно одинаковы (рис. 3б). Отсюда можно предположить, что и эти изменения в основном определяются дистанционным влиянием.

Упомянутое выше некоторое уменьшение площади мозгового слоя на 4 сутки после общего облучения сопровождается значительными изменениями размеров клеток. В случае локально облученных и экранированных

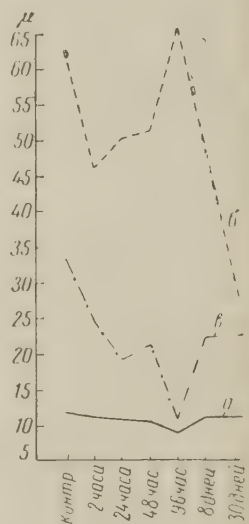


Рис. 2. Действие рентгеновского облучения в дозе 600 г на толщину клубочковой (а), пучковой (б) и сетчатой (в) зоны коры надпочечника

надпочечников это уменьшение оказывается выраженным приблизительно в 2-3 раза слабее (рис. 4а). Таким образом, в этом случае, очевидно, также следует признать дистанционную природу наступающих изменений.

Существенно отличные результаты были получены при измерении размеров ядер клеток разных зон коркового и мозгового слоев на 4 сутки после облучения. В то время как ядра клеток мозгового слоя надпочечника заметно не изменяли своих размеров под влиянием радиации, ядра клеток коркового слоя надпочечника отчетливо уменьшались как при общем облучении животного, так и при местном

воздействии на надпочечники.

В отличие от этого в экранированных железах заметное уменьшение размеров ядер наблюдалось лишь в сетчатой зоне, и оно было выражено слабее, чем при непосредственном облучении надпочечников (рис. 4б). Это обстоятельство позволяет предположить, что уменьшение размеров ядер клеток коркового слоя прежде всего зависит от посредственного воздействия радиации на надпочечники.

Обращает на себя внимание относительно высокая

диореактивность клеток мозгового слоя надпочечников, где при постоянных размерах ядер меняется размер клеток. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что радиацией особенно сильно затрагиваются субстраты, выполняющие специфическую гормональную функцию, которая в мозговом слое осуществляется в основном хромоаффинными зернами плазмы клеток.

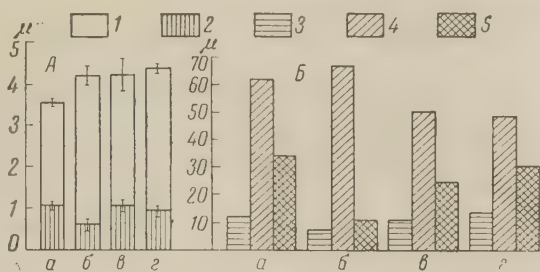


Рис. 3. Действие общего и локального облучения в дозе 600 г и экранирования области надпочечника на общую площадь надпочечника и площадь мозгового слоя (А) и на толщину зон коркового слоя (Б). а — контроль, б — общее облучение, г — облучение надпочечника, г — экранирование надпочечника. 1 — надпочечник, 2 — мозговой слой, 3 — клубочковая зона, 4 — пучковая зона, 5 — сетчатая зона

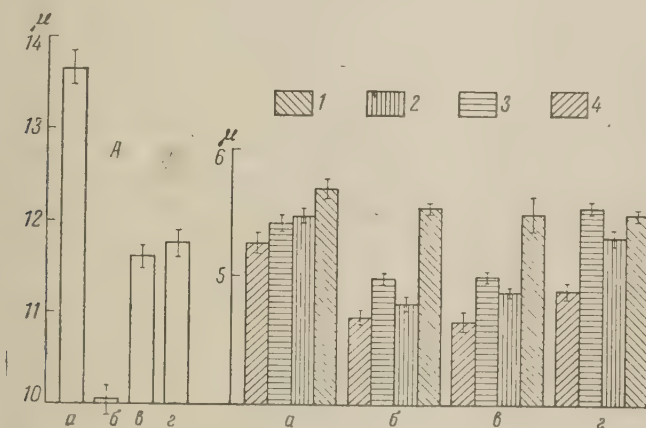


Рис. 4. Действие общего, локального облучения в дозе 600 г и экранирования области надпочечников на диаметр клеток мозгового слоя (А) и ядра клеток коркового и мозгового слоев (Б). а — г — то же, что на рис. 3. 1 — диаметр ядер мозгового слоя, 2 — клубочковой зоны, 3 — пучковой зоны, 4 — сетчатой зоны

Представленные материалы, характеризующие некоторые структурные изменения, возникающие в надпочечниках под влиянием облучения, позволяют заключить, что сдвиги, затрагивающие общие размеры надпочеч-



ника и отдельных зон коркового слоя, а также величину клеток мозгового вещества, определяются главным образом влиянием со стороны облученного организма. В отличие от этого уменьшение размеров ядер клеток, наблюдаемое во всех зонах коркового вещества, отражающее, по-видимому, нарушение специфической функции этой ткани, связано преимущественно с непосредственным действием радиации на корковые элементы и поэтому быть может, относится к числу первичных реакций, имеющих значение в возникновении лучевого синдрома в организме.

Институт генетики  
Академии наук СССР

Поступило  
29 XII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. A. Bloom, In Histopathology of Irradiation from External and Internal Sources, 1948, p. 598. <sup>2</sup> H. Langendorff, R. Koch, H. Sauer, Strahlentherapie, **93**, № 3, 381 (1954). <sup>3</sup> Л. В. Боженко, Медицинская радиология, **2**, в. 4, 44 (1957). <sup>4</sup> Э. Р. Баграмян, Пробл. эндокринол. и гормонотерапии, **4**, № 2, 115 (1958). <sup>5</sup> И. И. Иванов и др., Обмен веществ при лучевой болезни, 1956, стр. 22. <sup>6</sup> О. М. Носалевич, Г. С. Колесникова, Тез. конфер. по ранним механизмам лучевых поражений, 1958, стр. 54. <sup>7</sup> G. A. Groot, J. F. Weber, Proc. Nederl. Akad. Wet., **61**, № 3, 281 (1958). <sup>8</sup> A. Edelmann, Am. J. Physiol., **165** (1), 5 (1951). <sup>9</sup> R. Thoyer-Rozat, J. Lafargue et al., J. radiol. et electrol., **35**, 3—4, 168 (1954). <sup>10</sup> F. H. Kasten, Exp. Biol. and Med., **98**, № 2, 275 (1958). <sup>11</sup> М. П. Бухман, Т. М. Кондратьева, Цитология, **2**, № 3, 309 (1960). <sup>12</sup> В. И. Кондрор, Физиол. журн. СССР, **156**, № 2 (1960).

И. М. ШАПИРО и И. Б. СМЕРНОВА

**ПОДСЧЕТ КЛЕТОК С АНАФАЗНЫМИ МОСТАМИ И  
ЦЕНТРИЧЕСКИМИ ФРАГМЕНТАМИ КАК МЕТОД БИОЛОГИЧЕСКОЙ  
ОЦЕНКИ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ У МЛЕКОПИТАЮЩИХ**

*(Представлено академиком Ю. А. Орловым 4 I 1961)*

В настоящее время широко разрабатываются различные физические и химические методы, позволяющие с высокой степенью точности измерить дозу излучения в воздухе или поглощенную дозу на фантоме и определить также спектр излучения. Однако в ряде случаев возникает необходимость получить сведения о дозе излучения, полученной организмом, без предварительного измерения дозы в воздухе или на фантоме, а также ответить на вопрос, имело место общее или частичное облучение тела. В этих случаях исследователь и врач оказываются в затруднительном положении, поскольку методы биологической прижизненной дозиметрии разработаны весьма слабо. Насколько нам известно, в настоящее время имеется два способа оценки полученной организмом дозы: по наведенной радиоактивности и по кожным реакциям.

Первый метод используется для оценки поглощенной дозы нейтронного излучения и нашел практическое применение <sup>(1)</sup>. Этот метод не позволяет установить, было ли облучение общим или локальным.

Второй метод биологической дозиметрии обесценивается высокой вариабельностью интенсивности кожных реакций, субъективностью их учета. Ранее было показано, что процентное содержание клеток с мостами и центрическими фрагментами или только с фрагментами в эпителии роговицы мыши линейно увеличивается при рентгеновском облучении в дозах 100 до 400 г <sup>(2)</sup>. Поэтому казалось возможным применить указанный критерий для биологической оценки дозы облучения. Однако для этого нужно было выбрать более удобный для практических целей тест-объект и проверить, имеет ли место (и в каком диапазоне доз) обнаруженный на эпителии роговицы характер дозовой зависимости. В качестве такого объекта был избран эпителий кожи уха.

Опыты проводились на белых мышах обоего пола весом 10—14 г. Животные подвергались тотальному рентгеновскому облучению в дозах 100; 200; 300; 400; 500 и 700 г на аппарате РУП-1, 200 кв, фильтры 0,5 мм Си 0,75 мм А1, мощность дозы 50 г/мин, расстояние 40 см. При воздействии дозы 900 г производилось локальное облучение головы, остальные части тела были экранированы, что значительно увеличивало выживаемость мышей.

Условия облучения в обеих группах опытов были одинаковы.

В проведенных опытах животных забивали в 10 час. через 6—7 дней после облучения, когда митотическая активность достигала довольно высокого уровня, что значительно облегчило подсчет клеток с абберациями. Известно, что продолжительность интеркинеза в эпителии кожи мышей равна примерно 25 дням <sup>(3)</sup>. После облучения она увеличивается. Таким

образом, беря материал для исследования на 6—7 день после облучения можно быть уверенным, что подсчет клеток с абберациями производили в первом после облучения митозе.

Для цитологического анализа приготавливали тотальные препараты эпителия кожи по методу Каудри <sup>(4)</sup> с некоторыми модификациями. Кусочек уха фиксировали 1,5—2 час. в смеси Карнуа, а затем переносили в 10—20% раствор уксусной кислоты и держали в нем в течение 2—3 суток при комнатной температуре. Кусочки погружали в воду и под лупой сначала отделяли эпителий от подлежащей соединительной ткани, а затем по возможности удаляли самый верхний слой отмирающих клеток эпителия. Препараты окрашивали гематоксилином Караччи или Эрлиха, обезжировали в спиртах (70 и 96° по 3 мин.), затем переносили в 100° спирт, осторожно налитый на слой бергамотового масла, и держали в спирте, пока препарат не погружался на дно. После этого кусочек переносили в бергамотовое масло на несколько минут (можно оставить на сутки) и заключали в бальзам, укладывая препарат так, что базальный слой эпителия был обращен книзу. Приготовленные таким методом тотальные препараты эпителия являются хорошим объектом для гистологического анализа.

У каждого животного подсчитывали процент клеток с мостами и ацентрическими фрагментами или только с фрагментами среди примерно 100 клеток, находившихся на стадиях поздней анафазы и ранней телофазы. Оценку  $\sigma$  и  $m$  проводили по следующим формулам:  $\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum \alpha^2}{n-1}}$  (где  $\alpha$  — отклонение процента клеток с хромосомными абберациями у данного животного от среднего процента таких клеток для всех животных группы,  $n$  — число животных в группе) и  $m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ . При вычислении среднего квадратичного отклонения  $\sum \alpha^2$  делили на  $n - 2$ , что в соответствии с распределением Стьюдента обеспечивает попадание в интервал  $\pm \sigma$  68,3% вариант <sup>(5)</sup>.

Таблица 1

Содержание клеток с анафазными мостами, ацентрическими фрагментами в эпителии кожи ушей мышей после рентгеновского облучения

	100 г	200 г	300 г	400 г	500 г	700 г	900 г	Контроль
Число клеток %	6,9±0,97	13,8±1,6	22,8	31,6±3,7	39,4±3,3	49,3±4,5	82,5±5,2	0,31±0,35
Число животных	6	6	3	4	6	9	9	6

Результаты опытов представлены в табл. 1. Можно видеть, что в диапазоне доз от 100 и до 900 г процент клеток с абберациями возрастает линейно и может быть описан уравнением  $P = 0,08 D$  (где  $P$  — число клеток с хромосомными абберациями в процентах, а  $D$  — доза в рентгенах).

У необлученных мышей в эпителии кожи клетки с абберациями практически отсутствуют. Из 6 обследованных контрольных мышей (у каждой мыши подсчитывали 100—250 анафаз) только у одной были обнаружены клетки с мостами без ацентрических фрагментов.

Предлагаемый метод может быть использован для решения вопроса: имело ли место общее или частичное облучение тела, если принять, что данные, полученные на эпителии роговицы, справедливы и для эпителия кожи. Было показано, что только непосредственное облучение вызывает образование хромосомных перестроек в клетках <sup>(6-9)</sup> и что число клеток с абберациями в данном участке не зависит от размеров дополнительно об-



емых участков тела (<sup>6-8</sup>). При необходимости определить, подвергалось ли животное общему или местному облучению, нужно провести цитологический анализ клеток эпителия кожи из разных участков. Обнаружение пораженных клеток в каком-либо участке будет свидетельствовать об его облучении. Как отмечалось выше, в норме в эпителии кожи клетки с анапластическими мостами и фрагментами практически отсутствуют.

Важно подчеркнуть, что метод может быть применен для оценки величины дозы различных видов ионизирующей радиации, поскольку разные облучения вызывают однотипные хромосомные aberrации. В связи с этим возникает необходимость дополнительного изучения ОБЭ (оценки биологической эффективности) в отношении индукции асимметрических внутри- и межхромосомных обменов и делеций, ведущих к образованию анапластических мостов и ацентрических фрагментов в эпителии кожи.

Метод имеет существенный недостаток: он дает представление лишь о дозе радиации, поглощенной в коже. Если же доля мягкого излучения велика по сравнению с жестким, результаты исследования не позволяют дать правильную оценку дозы облучения внутренних органов. Сходная ситуация может иметь место при воздействии жестким излучением, когда поглощенная доза в коже будет меньше, чем в глубине тела. Следует, однако, отметить, что взятие биопсии также и из других участков, например костного мозга грудины, частично устраняет этот недостаток метода. Так как число клеток с aberrациями в разных тканях может быть различным при воздействии одинаковой дозой радиации, то для использования костного мозга нужно получить дозовую зависимость эффекта, подобно тому как это было сделано для эпителия кожи.

Возможности применения метода ограничены диапазоном доз до 1000 г. Метод не позволяет оценить дозу облучения в ближайшие после воздействия сроки из-за значительного угнетения митотической активности.

Очевидно, однако, что рассмотренный метод, несмотря на свои недостатки, открывает новые возможности для биологической дозиметрии.

Авторы выражают глубокую благодарность Э. Я. Граевскому и А. А. Нейфаху за обсуждение работы, Е. Я. Ландер и М. И. Янушевичей — за техническую помощь.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
3 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. Гемпельман, Г. Лиско, Д. Гофман, Острый лучевой синдром, ИЛ, 1946. <sup>2</sup> И. М. Шапиро, ДАН, 131, № 6, 1437 (1960). <sup>3</sup> W. R. Wid-  
ner, J. B. Storer, C. C. Lushbaugh, Cancer Res., 11, 877 (1951).  
E. V. Cowdry, A Textbook of Histol., 1938, p. 530. <sup>5</sup> В. Ю. Ур-  
бах, ДАН, 130, № 1, 214 (1960). <sup>6</sup> И. М. Шапиро, ДАН, 114, № 4, 760 (1957).  
<sup>7</sup> И. М. Шапиро, ДАН, 116, № 3, 411 (1957). <sup>8</sup> И. М. Шапиро, Биофизи-  
ка, 3, № 4, 466 (1958). <sup>9</sup> Н. И. Нуждин, О. Б. Домарева, ДАН, 125, № 2,  
104 (1959).

Р. А. ШИРШОВА

## ДЕЙСТВИЕ И ПОСЛЕДЕЙСТВИЕ РАДИОАКТИВНОГО ИЗОТОПА СТРОНЦИЯ-90 НА РАСТЕНИЯ

(Представлено академиком И. В. Тюриным 2 XI 1960)

Действие радиоактивных веществ на растительный организм не ограничивается только первым поколением, а продолжает обнаруживаться и на растениях последующих поколений (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

Влияние радионуклидов на растения зависит от концентрации радиоактивного вещества во внешней питательной среде (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>). При концентрации радиоактивных веществ от  $10^{-10}$  до  $10^{-7}$  Си на 1 кг или 1 л питательного субстрата иногда наблюдается стимуляция роста и развития растений. Но в большинстве случаев для этого интервала малых доз радиоактивных веществ каких-либо постоянных специфических изменений в развитии растений не наблюдалось (<sup>5</sup>). При концентрации радиоактивных веществ от  $10^{-6}$  до  $10^{-1}$  Си на 1 л или 1 кг питательного субстрата наблюдается повреждение растений (корневых окончаний), остановка в росте, раннее цветение. Бета-излучение ряда изотопов:  $P^{32}$ ,  $Ca^{45}$ ,  $S^{35}$ ,  $Sr^{89}$ ,  $Sr^{90}$  и некоторых других — вызывает повреждение репродуктивных органов растений, приводящее иногда к беззародышевости семян.

Нами в 1958 г. были проведены исследования агрохимической и радиобиологической характеристики  $Sr^{90}$ . В опытах с пшеницей, льном, гречихой и горохом был использован радиоактивный изотоп  $Sr^{90}$  в количестве от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  Си на 1 кг почвы. Однако при этих дозах радиоактивного вещества у растений не обнаруживалось ответной положительной или отрицательной реакции.

В опытах 1959 г. были использованы дозы радиостронция в более широком диапазоне (до  $6 \cdot 10^{-3}$  Си на 1 кг почвы). Исследования проводились в условиях вегетационного домика Института кормов им. В. Р. Вильямса с растениями пшеницы сорта Московская, гороха сорта Сахарный Жигаловский и гречихи сорта Шатиловская. Все растения первого поколения выращивались в сосудах емкостью 3,5 кг почвы, а второго поколения — в сосудах на 1 кг почвы. За первое поколение мы принимаем те растения, которые были выращены на почве со  $Sr^{90}$ , т. е. подвергались непосредственному радиационному воздействию. При изучении последствий (второе поколение)  $Sr^{90}$  в почву не вносился.

В опытах использована суглинистая дерново-подзолистая почва (рН солевой вытяжки 4,6, гидролитическая кислотность 3,58 м-экв на 100 г почвы, емкость поглощения 14,04 м-экв на 100 г почвы, степень насыщенности основаниями 70,63%). Кислотность почвы была нейтрализована внесением 10 г  $CaCO_3$  на сосуд. Радиостронций в виде раствора соли  $SrCl_2$  вносился непосредственно в почву при набивке сосудов и тщательно перемешивался со всем объемом почвы. Препарат  $SrCl_2$  содержал высокую удельную активность и практически не имел примесей нерадиоактивных веществ.

Таблица 1

Содержание  $\text{Sr}^{90}$  в различных частях растений пшеницы, гречихи и гороха (в тыс. имп./мин. на 1 г воздушно-сухого вещества)

Культура	Доза $\text{Sr}^{90}$ (мКи на 1 кг почвы)	Солома	Створки (мякина)	Семена
Пшеница	3,0	381,0	68,9	28,6
	6,0	777,5	155,2	59,5
Гречиха	3,0	1371,0	235,5	13,9
	6,0	2068,0	397,6	22,0
Горох	3,0	1578,4	866,6	81,3
	6,0	2000,8	1931,6	209,6

Радиоактивность в растительном материале определялась на торцовом счетчике Т-25-БФЛ. Навеска в 50 мг измельченного растительного материала размещалась равномерно в чашечке, изготовленной из рентгеновской пленки. Чашечка имела поверхность, равную 1 см<sup>2</sup>. Измерение радиоактивности производили с учетом времени, в течение которого устанавливается равновесие между материнским и дочерним нуклидами  $\text{Sr}^{90}$  и  $\text{Y}^{90}$ . В пересчетное декадное устройство «Флокс» был вмонтирован торцовый счетчик Т-25-БФЛ, что позволило измерять высокие уровни радиоактивности образцов. Расстояние от окна счетчика до образца было 2 см.

О характере действия и последствии  $\text{Sr}^{90}$  на растительный организм судили на основании фенологических наблюдений, урожая и распределения радиостронция по органам и частям растений. Необходимо отметить, что характер распределения  $\text{Sr}^{90}$  по органам и частям растения аналогичен распределению и накоплению радиоактивного изотопа  $\text{Ca}^{45}$ .

Данные о содержании  $\text{Sr}^{90}$  в растениях пшеницы, гречихи и гороха приведены в табл. 1.

Как и предполагалось, поглощение  $\text{Sr}^{90}$  из внешней среды у растений было различным. Больше всего радиостронция было обнаружено у гороха, меньше у пшеницы и наименьшее количество у гречихи. Если рассматривать распределение  $\text{Sr}^{90}$  по частям растений, обнаруживается, что в вегетативной массе содержание радиостронция оказалось значительно больше, чем в зерне. С увеличением концентрации радиоактивного вещества в питательном растворе до известного предела соответственно возрастает и его содержание в растениях.

В опыте с растениями пшеницы и гречихи первого поколения, даже при максимальной концентрации  $\text{Sr}^{90}$  ( $6 \cdot 10^{-3}$  Ки на 1 кг почвы), не было обнаружено какого-либо отставания в росте и развитии по сравнению с растениями контрольного варианта. Растения были убраны в фазе полной спелости. Данные об урожае пшеницы и гречихи по вариантам не отличались от этих же данных для контрольных вариантов. В отличие от пшеницы и гречихи

Таблица 2

Действие радиостронция на урожай гороха

Вариант	Возд.-сух. вес в г/сосуд	
	вегет. масса	бобы
Контроль	6,6	5,2
$\text{Sr}^{90}$ 3 мКи на 1 кг почвы	6,7	5,1
$\text{Sr}^{90}$ 6 мКи на 1 кг почвы	7,0	3,7

Таблица 3

Содержание  $\text{Sr}^{90}$  в семенах гречихи, пшеницы и гороха (мКи на 1 г в сух. вещ.)

Культура	3,0 мКи/кг	6,0 мКи/кг
Гречиха	0,23	0,37
Пшеница	0,5	1,0
Горох	1,36	3,5



чихи у растений гороха с увеличением концентрации  $\text{Sr}^{90}$  в питательной среде вес зерна снизился в 2 раза (табл. 2). В опыте с горохом наблюдалась тенденция растений до некоторой степени компенсировать снижение веса зерна увеличением веса вегетативной массы.

Для изучения последствий  $\text{Sr}^{90}$  на рост и развитие растений были использованы семена урожая растений 1959 г. К моменту высева (1960 г.) семена содержали значительное количество радиостронция (табл. 3).



Рис. 1. Развитие растений второго поколения гороха (а), пшеницы (б) и гречихи (в). Доза  $\text{Sr}^{90}$  в первом поколении (мСи на 1 кг почвы): №№ 67, 62, 74—0; №№ 66, 78—6,0; №№ 64, 70, 75—3,0

В процессе роста и развития обнаружилось, что растения гороха в самом раннем возрасте (1—2 настоящих листа) при внесении 3 мСи на 1 кг почвы стали страдать от лучевого поражения. Семена же, взятые с растений, выращенных на среде, содержащей 6 мСи на 1 кг почвы, совсем не взошли. По внешним признакам молодые растения гороха были сильно деформированы, наблюдалась контрастная мозаичность листьев. Когда появился 4-й настоящий лист, эти внешние признаки постепенно исчезли, однако растения до конца вегетации отставали в росте от растений контрольного варианта и дали значительно меньше семян (рис. 1 а, табл. 4).

Таблица 4

Последствие  $\text{Sr}^{90}$  на урожай гороха

Доза $\text{Sr}^{90}$ в 1-м поколении	Число бобов	Число семян	Возд.-сух. вес (г на сосуд)			
			вегет. масса	бобы	семена	корни
Контроль	6	11	4,2	3,4	2,6	2,7
3 мСи на 1 кг почвы	4	6	3,0	1,6	1,0	1,1
6 мСи на 1 кг почвы	не взошли					

Резко отрицательное последствие на рост растений гороха наблюдалось при концентрации радиостронция в питательной среде 6 мСи на 1 кг почвы. Однако при непосредственном влиянии радиостронция на расте

не был получен урожай семян, составляющий 71% от урожая растений контрольного варианта, тогда как во втором поколении растения гороха даже не взошли.

Отклонения в росте у растений пшеницы по вариантам наметились в фазе кущения. Отклонения были значительны у растений, выращенных на питательной среде, содержащей  $\text{Sr}^{90}$  в дозе 6 мКи на 1 кг почвы. Растения того варианта опыта имели более высокое кущение (3—4 побега кущения против 1—2 у контрольных), ширина листовая пластинка уменьшилась в 2 раза. Отставание в росте растений пшеницы продолжалось до конца вегетации (рис. 1 б).

В опыте с гречихой разницы в росте и развитии растений по вариантам не наблюдалось (рис. 1 в).

Более сильное токсическое действие радиостронция на генеративные органы у гороха, по сравнению с пшеницей и гречихой, можно объяснить различным накоплением  $\text{Sr}^{90}$  в растениях. Так, в варианте с 6,0 мКи  $\text{Sr}^{90}$  на 1 кг почвы в семенах гороха на 1 г воздушно-сухого вещества накапливалось в 3,5 раза больше  $\text{Sr}^{90}$ , чем в семенах пшеницы, и в 10 раз больше, чем в семенах гречихи.

Автор приносит благодарность проф. А. В. Соколову за руководство работой.

Поступило  
2 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Шестаков, Г. Ф. Иванова, Н. И. Шмелькова, Изв. ТСХА, № 1, 165 (1955). <sup>2</sup> А. Г. Шестаков, Г. Ф. Иванова, Н. И. Шмелькова, Изв. ТСХА, № 4, 29 (1958). <sup>3</sup> А. В. Соколов, Меченые атомы в исследованиях питания растений и применение удобрений, Изд. АН СССР, 1955. <sup>4</sup> В. М. Клечковский, И. В. Гулякин, О поведении радиоактивных продуктов деления в почвах, их поступлении в растения и накоплении в урожае, Изд. АН СССР, 1956. <sup>5</sup> L. P. Alekhanov, Agronomy, 42, № 5, 252 (1950).

И. Д. ИВАНОВ

## РОЛЬ АДсорбЦИИ В ВОЗНИКНОВЕНИИ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ БЕЛКОВ

(Представлено академиком А. И. Опариным 26 XI 1960)

В ряде работ Брдичка (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) показано, что зависимость суммарной высоты обеих ступеней волны белков от их концентрации напоминает адсорбционную изотерму Лэнгмюра. В связи с коллоидной структурой белковых веществ многие исследователи считают, что волна белков имеет адсорбционный характер, т. е. возникает в процессе адсорбции белка (катализатора) на поверхности заряженной капли ртути.

Исследованиями чешской школы полярографистов было показано, что волна белков имеет каталитический характер, т. е. связана с выделением водорода на катоде. Из всех функциональных групп молекулы белка, в настоящее время установлено, что S — S- и SH-группы играют основную роль в процессе восстановления протонов на капельном электроде.

По-видимому, сульфгидрильные группы накладывают на полярографическую волну белков две главных особенности — каталитическую природу процесса восстановления на катоде и адсорбционный характер электродной реакции. Если каталитическую природу процесса восстановления можно объяснить преимущественно переносом и разрядом  $H^+$  при участии сульфгидрильных групп, то участие этих групп в процессе адсорбции при возникновении волны белков относительно мало изучено.

В настоящей статье мы попытаемся изложить накопленный нами материал по изучению роли адсорбции тиоловых групп в связи с восстановлением ионов водорода на катоде.

В предыдущей работе (<sup>3</sup>) нами было сообщено о новом полярографическом максимуме системы кобальт (II) — оксихинолин. Этот максимум возникает при — 1,32 в (насыщенный каломельный электрод) по мере десорбции оксихинолина с поверхности ртутной капли. Было также обнаружено снижение высоты максимума под влиянием ряда белков. На рис. 1 показан демпфирующий эффект кристаллического препарата такадиастазы на максимум системы кобальт (II) — оксихинолин.

Таким образом, по подавлению максимума стало возможным изучать адсорбцию белка на поверхности ртутной капли в условиях реактива Брдичка, в котором полярографируют белки. Мерой определения адсорбционной силы ( $A$ ) нами принято такое количество белка, которое снижает высоту максимума на 1 мм (верхняя и левая группа столбиков диаграммы на рис. 2). Вместо высоты волны измерялся угол, заключенный между вертикальной линией, спущенной через пик первой ступени волны, и касательной, проходящей через пики первой и второй ступени волны (правая группа столбиков диаграммы, рис. 2).

Сравнительное исследование адсорбционной силы в связи с возникновением полярографической волны белков показало, что с увеличением содержания цистина в составе белка значение  $A$  снижается и увеличивается угол волны (например, сывороточные альбумины человека и лошади, см.



рис. 2). Белки, не содержащие цистин (протамин, амилаза и протейназа *Bac. subtilis*) показали сравнительно слабый адсорбционный эффект. Из исследуемых белков только  $\gamma$ -глобулины крови представляют исключение

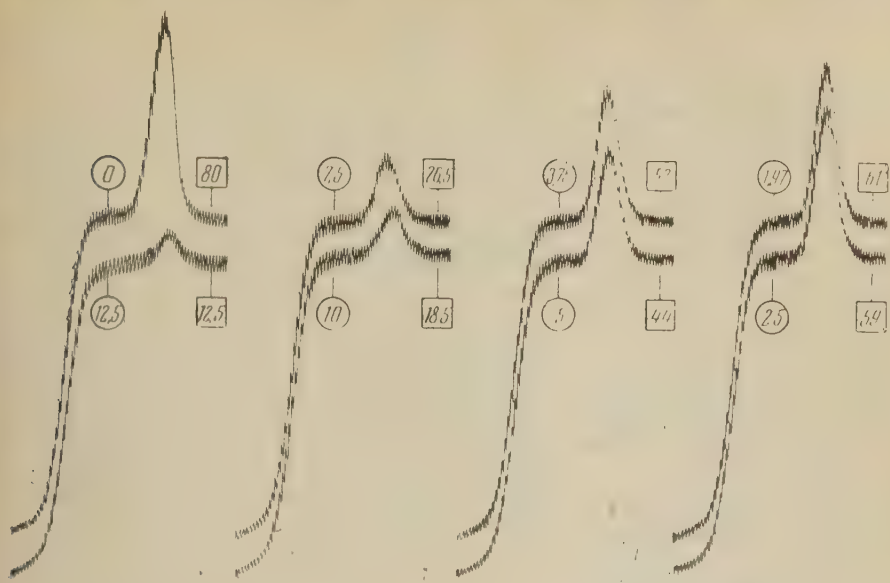


Рис. 1. Снижение высоты максимума системы кобальт(II) — оксигидролин в присутствии такадиастазы. К раствору такадиастазы добавлено дистиллированной воды до 2 мл и 18 мл максимумобразующего реактива (0,1 мол. аммиачного буфера, содержащего 830 мг  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 12,5 мл  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствора оксигидролина; 50 мл 0,5 % раствора свежеприготовленного крахмала на общий объем 1 л). В кружках указаны концентрация такадиастазы (в микрограммах на 1 мл), в квадратах — высота пиков (в миллиметрах)

в том смысле, что значение угла волны здесь ниже, чем у остальных белков, что, по-видимому, связано с высоким молекулярным весом этого белка

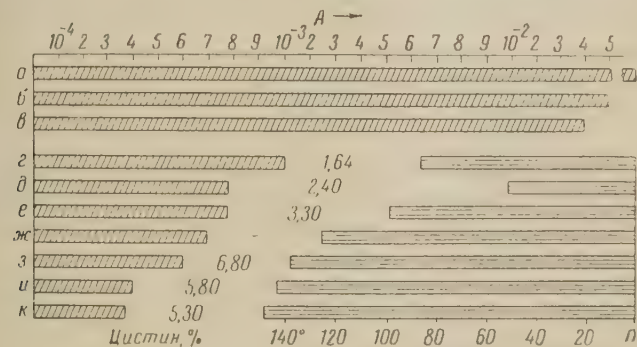


Рис. 2. Сравнение демпфирующего эффекта белков на максимум системы кобальт(II) — оксигидролин с высотой их полярографической волны. А — адсорбционный коэффициент.  $\phi$  — угол волны. а — протамин (молекулярный вес 8000), б — амилаза *Bac. subtilis*, в — протейназа *Bac. subtilis* (27 000), г — пепсин (34 500), д —  $\gamma$ -глобулин человека (156 000), е — химотрипсин (22 000), ж — трипсин (24 000), з — лизоцим (15 000), и — альбумин сыворотки человека (69 000), к — альбумин сыворотки лошади (70 000)

156 000). Лизоцим, хотя и имеет самое высокое содержание цистина (6,8%), по значению А не занимает места перед сывороточным альбумином лошади, что, вероятно, связано с сравнительно небольшим молекулярным весом

(15 000). Для насыщения единицы площади поверхности ртутной капли требуется несколько большее число молекул по сравнению с сывороточными альбуминами, молекулярный вес которых равен 70 000. Величина молекулярного веса входит в формулу вычисления  $A$ :

$$A = \frac{P \cdot 1000}{M \cdot 50},$$

где  $M$  — молекулярный вес белка;  $P$  — количество белка (в микрограммах на 1 мл), которое необходимо для снижения высоты максимума на 50 мм

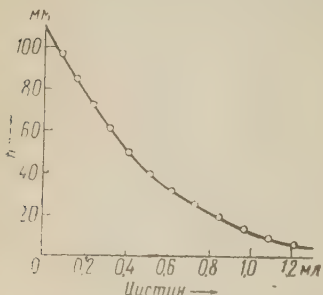


Рис. 3. Снижение высоты максимума системы кобальт (II) — оксигидрохин (h) в зависимости от количества внесенного цистина. Концентрация внесенного раствора цистина  $2 \cdot 10^{-5}$  M

ромолях, умножают ее на 1000 и делят на молекулярный вес.

Данные на рис. 2 подчеркивают высокую адсорбционную способность цистина в составе белковой частицы, что подтверждается опытами с подавлением максимума системы кобальт (II) — оксигидрохин в присутствии свободного цистина (рис. 3).

В специальной серии опытов нами было показано, что поверхностно-активностью обладают D-глутаминовая кислота, валин и некоторые пептиды, хотя слабее, чем цистин. Поверхностную активность цистина на капельном электроде можно повысить в два раза в смеси его с поверхностно-неактивными аминокислотами — триптофаном и лизином.

Вопреки существующим в литературе противоречивым данным по вопросу об участии разных функциональных групп и свободных остатков аминокислот молекулы белка в процессе восстановления на капельном электроде, в настоящее время почти все исследователи, работающие в области полярографии белков, подчеркивают главную роль цистина при возникновении двухступенчатой волны белков. Такой вывод становится понятным, если принять во внимание значение цистина как катализатора в процессе выделения водорода на катоде, с одной стороны, и как фактора адсорбции на поверхности ртутной капли — с другой.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
24 XI 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Brdička, Biochem. Zs., 272, 104 (1934). <sup>2</sup> R. Brdička, Chem. listy 34, 59 (1940). <sup>3</sup> И. Д. Иванов, ЖФХ, 34, № 11, 2517 (1960).

Е. И. МИЛОГРАДОВА

**ДУБИЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА ТАРАНА (*POLYGONUM CORIARIUM* GRIG.)  
И ОТКУЛАКА (*RUMEX TIANSHANICUS* A. LOS.)**

(Представлено академиком А. И. Опариным 23 I 1961)

Обширные исследования советских ученых (<sup>1, 5, 7</sup> и др.) по биохимии чайного растения позволили детально изучить химию и биохимию дубильных веществ. Однако перед исследователями все еще стоит ряд неразрешенных вопросов, в частности вопрос о путях и месте образования дубильных веществ в растении.

Настоящее исследование посвящено изучению дубильных веществ в плодах тарана и откулака и в проростках последнего (в процессе их развития).

В опыте использованы плоды тарана и откулака сбора 1957 г. (УзбССР). Плоды перед определением разделяли на околоплодник (скорлупу), семенную оболочку (кожицу) и эндосперм с зародышем (у тарана отдельно), помимо этого у семян откулака отделяли также летучки. Для извлечения дубильных веществ навеску измельченного материала 0,05 г тщательно растирали в ступке с 30% эталоном и переносили в колбочку на 50 мл. При этом общий объем спирта составлял 12 мл. Затем колбу ставили на водяную баню с обратным холодильником и кипятили в течение 15 мин. После этого спирт удаляли выпариванием. Водный экстракт вместе с осадком доводили в центрифужной пробирке до 10 мл. Осадок удаляли центрифугированием в течение 10 мин. при 1500 об/мин. В прозрачном или слегка опалесцирующем растворе определяли дубильные вещества модифицированным методом Ланга (<sup>6</sup>), флавоны (рутин) — методом Dechene (заимствовано из (<sup>6</sup>)) и флороглюцин — по методу Курсанова (<sup>4</sup>). Лейкоантоцианы определяли фосфорновольфрамовой кислотой после осаждения дубильных веществ уксуснокислым свинцом.

Для хроматографирования дубильных веществ навески по 0,1 г тщательно растирали в ступке с 2 мл дистиллированной воды, нагретой до 45—50°, и центрифугировали. Раствор сливали в чистую пробирку и по 20  $\mu$ л наносили на хроматографическую бумагу (быстрая). Подвижным растворителем была смесь *n*-бутанол — уксусная кислота — вода (40 : 12 : 29 по объему). В качестве свидетелей при идентификации катехинов служил стандарт катехинов чайного листа\*; кроме того, как метчики использовались флороглюцин и рутин. Все анализы проводили в двухкратной повторности.

Проращивание семян, заключенных в перикарпий (орешки), откулака проводили по обычно принятой в лабораторных условиях методике на фильтровальной бумаге, смоченной дистиллированной водой, в чашках Петри.

Дубильные вещества в проростках определялись как во всем проростке, так и отдельно: в корешке, гипокотиле и семядолях.

\* Препарат был получен от М. Н. Запрометова, которому автор выражает свою глубокую благодарность.



В результате проведенных исследований было установлено, что в плодах откулака и тарана дубильные вещества локализованы в семенной оболочке (соответственно 126 и 152 мг в 1 г вещества). В зародыше и эндосперме дубильных веществ нет, в околоплоднике их немного (у откулака 18,2 мг. у тарана 13,2 мг на 1 г вещества).

Таблица 1

Характеристика 6-дневных проростков откулака

	Число проростков	Сыр. вес, г	Колич. танида в 1 г св. вещ., мг	Разница, %	
				в весе	в содерж. танида
Проростки из семян без удаления семенной оболочки	90	0,7338	1,63	100	100
Проростки из семян с удаленной семенной оболочкой	90	0,3006	0,4	40,96	24,54

На хроматограмме водного экстракта семенной оболочки откулака (рис. 1) обнаружены два пятна, одно из которых соответствует *d*, *l*-галлокатехину, а второе *l*-эпигаллокатехингаллату и *l*-галлокатехингаллату. Кроме того, от места нанесения на хроматограмму экстракта тянутся как

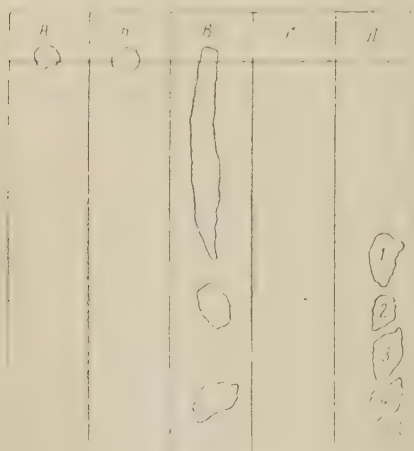


Рис. 1. Хроматограмма водной фракции плодов откулака (схема): А — крылатка; Б — околоплодник; В — семенная оболочка; Г — эндосперм с зародышем; Д — стандарт катехинов чайного листа. 1 — *l*-эпигаллокатехин; 2 — *d*, *l*-галлокатехин; 3 — *l*-эпикатехин; 4 — *d*, *l*-катехин; 5 — *l*-галлокатехингаллат и *l*-эпигаллокатехингаллат; 5 — *l*-эпикатехингаллат

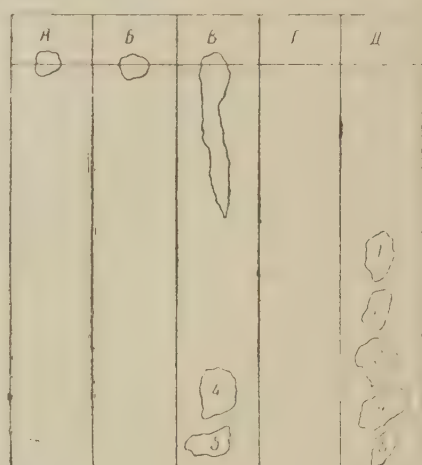


Рис. 2. Хроматограмма водной фракции плодов тарана (схема): А — околоплодник; Б — эндосперм; В — семенная оболочка; Г — зародыш; Д — стандарт катехинов чайного листа

бы подтеки. Природа их пока еще не выяснена. По-видимому, они соответствуют каким-то промежуточным веществам, участвующим в биосинтезе катехинов, либо продуктам конденсации самих катехинов (3). На хроматограмме экстракта семенной оболочки тарана (рис. 2) так же, как у откулака, отмечены подтеки, более короткие, узкие и более слабо окрашенные, и два пятна: одно из них соответствует *l*-эпигаллокатехингаллату и *l*-галлокатехингаллату, а второе *l*-эпикатехингаллату. На хроматограммах экстрактов крылатки и околоплодника обнаруживается розовое окрашивание только в местах нанесения вещества. Это указывает на то, что здесь таниды состоят из более уплотненных соединений.

Хиллисом <sup>(8)</sup> установлено, что в древесных растениях танины образуются путем полимеризации лейкоантоцианов и что их больше в заботоне. В семенах тарана лейкоантоцианы содержатся в околоплоднике и семенной оболочке, где количество их достигает 6,4 мг в 1 г вещества; у семян откулака они обнаруживаются в крылатке, околоплоднике и семенной оболочке, но их меньше (до 2 мг в 1 г вещества). В семенной оболочке довольно много дубильных веществ, содержащих флороглюцин: у откулака его 26 мг, у тарана 32 мг на 1 г вещества. Флавонов в семенной оболочке нет.

Большое содержание дубильных веществ в семенной оболочке имеет не только защитную роль <sup>(2)</sup>, но и большое физиологическое значение при прорастании семян; таниды обуславливают энергичный рост и развитие проростка. Это хорошо видно из табл. 1. 1-дневные проростки откулака, проросшие из семян с семенной оболочкой, имеют больший вес и содержат больше дубильных веществ, чем проростки из семян с удаленной оболочкой.

В зародыше и корешке дубильные вещества обнаруживаются с первых же дней прорастания семян откулака, и состоят они из простейших катехинов: эпикатехина и *d*, *l*-катехина (рис. 3). В семядолях содержание дубильных веществ в зависимости от возраста не меняется (у двухдневных 3,0 мг, шестидневных 3,1 мг в 1 г свежего вещества). В гипокотиле содержание танидов по мере роста проростка падает (у 2-дневных до 2,2 мг в 1 г свежего вещества, 6-дневных до 1,6 мг). В корешках количество дубильных веществ сначала увеличивается (до 6-дневного возраста — достигает 9,0 мг в 1 г свежего вещества), а затем падает (у 14-дневных — до 1,8 мг в 1 г свежего вещества).

Лейкоантоцианы в семядольных листьях, в гипокотиле и в корешке у проростков откулака до 7-дневного возраста не обнаруживаются. Флавоны всех проростков откулака содержатся только в семядолях; в корнях и гипокотиле их нет.

Влияние света на усиление синтеза дубильных веществ в проросткахказывается после 7-дневного их возраста. Содержание же флавонов при этом иногда оказывается больше в семядолях темнового опыта.

Все приведенные данные говорят о биологической роли дубильных веществ в растениях.

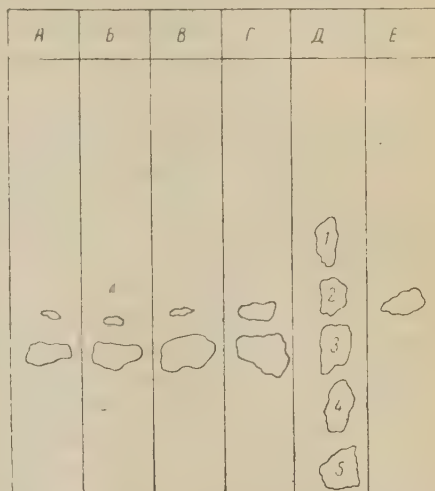


Рис. 3. Хроматограмма водной фракции проростков откулака (схема); А — 1-дневные; Б — 2-дневные; В — 3-дневные; Г — семядоли 3-дневных проростков; Д — стандарт катехинов чайного листа; Е — рутин

Институт ботаники  
Академии наук УзССР

Поступило  
30 VIII 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Бокучава, Биохимия чая и чайного производства, Изд. АН СССР, 1958.  
<sup>2</sup> В. Г. Гогия, Биохимия чайного производства, сборн. 6, 1950. <sup>3</sup> М. Н. Запоро-  
етов, Физиол. раст., 5, № 1, 51 (1958). <sup>4</sup> А. Л. Курсанов, Биохимия, 6, в. 2,  
28 (1941). <sup>5</sup> А. Л. Курсанов, Баховские чтения, 8, Изд. АН СССР, 1952.  
<sup>6</sup> E. Nick, Pharmazie, 8, 940 (1953). <sup>7</sup> А. И. Опарин, Биохимия чайного произ-  
водства, сборн. 1, 1953. <sup>8</sup> W. E. Hillis, Nature, 182, № 4646, 1371 (1958).

И. Г. САВКИНА и В. Б. ЕВСТИГНЕЕВ

## СРАВНЕНИЕ ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ХЛОРОФИЛЛОВ а И b В РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 9. I 1961)

Зеленый пигмент высших растений и большинства водорослей состоит из двух компонентов: хлорофилла а и хлорофилла b.

Различие в их химическом строении заключается только в том, что у хлорофилла b одна из метильных групп замещена на альдегидную, т. е. хлорофилл b является более окисленным соединением по сравнению с хлорофиллом а.

Количество хлорофилла а в листьях больше, чем хлорофилла b. У большинства высших растений отношение количества хлорофилла а и хлорофилла b довольно постоянно и колеблется между 2,5 и 3,5.

Для всех групп растений это отношение несколько шире: от 1,4 у зеленых водорослей, ведущих себя как крайне тенелюбивые растения, до 5,5 у наиболее светлюбивых альпийских растений <sup>(1)</sup>.

Какую роль играет хлорофилл b в процессе фотосенсибилизации фотосинтеза и почему растению необходимо иметь оба эти пигмента (или вместе хлорофилла b хлорофилл с или d), остается еще неясным. По этому вопросу в литературе было высказано несколько предположений. Наиболее простым кажется объяснение, основанное на различии в поглощении хлорофиллов а и b в красной части спектра. Наличие у хлорофилла b максимума поглощения при 650 мμ, где поглощение хлорофилла а невелико, может позволить растению лучше использовать световые лучи этой части спектра <sup>(1)</sup>. Фактом, говорящим в пользу этого предположения, является наличие большего количества хлорофилла b именно тогда, когда интенсивность освещения мала, например у тенелюбивых растений или глубоководных водорослей.

Однако высокая концентрация хлорофилла в гранулах, приводящая к почти стопроцентному поглощению по всему спектру, вносит сомнение в справедливость подобного объяснения.

В работе В. Б. Евстигнеева и В. А. Гавриловой <sup>(2)</sup> было выдвинуто предположение, основанное на различии фотохимических свойств хлорофиллов а и b. Ими было показано, что фотовосстановление хлорофилла b происходит значительно скорее, чем хлорофилла а, и благодаря этому первый может являться более активным фотосенсибилизатором окислительно-восстановительных реакций. Прямые опыты показали, что действительная скорость сенсибилизированной реакции между метиловым красным и аскорбиновой кислотой в пиридине в случае применения в качестве сенсибилизатора хлорофилла b в 3,5—4 раза выше, чем в случае хлорофилла а.

Так как одной из распространенных гипотез о механизме действия хлорофилла при фотосенсибилизации фотосинтеза является гипотеза о его первичном фотохимическом обратимом восстановительном изменении <sup>(3,4)</sup> то эти авторы предположили, что хлорофилл b является вспомогательным пигментом для хлорофилла а в этом отношении. Количеством хлорофилла b растение может регулировать интенсивность фотохимических реакций пигментов и, следовательно, эффективность их фотосенсибилизующего



ействия. Факт наличия большего содержания хлорофилла b у тенелюбивых растений согласуется и с этой гипотезой.

Значительное количество работ по изучению биосинтеза хлорофиллов и возможности перехода одного хлорофилла в другой (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>) хотя и привело к весьма интересным результатам, но не внесло ничего нового в разрешение вопроса о функциональной роли этих пигментов.

Считая приведенное выше предположение о значении различия в фотохимических окислительно-восстановительных свойствах хлорофиллов в достаточной мере перспективным, мы решили получить дополнительный материал, сравнив фотосенсибилизирующие свойства хлорофиллов а и b не только в пиридине, но и в ряде других растворителей.

В результате работ нашей лаборатории (<sup>3</sup>, <sup>7-9</sup>) можно считать установленным, что сенсибилизирующее действие пигментов на окислительно-восстановительные реакции в растворах заключается в фотохимическом переносе электрона от восстановителя к акцептору через образование весьма лабильной первичной восстановленной формы сенсибилизатора — его ионизированного семихинона. Поэтому сенсибилизирующее действие пигмента и его способность к восприятию и отдаче электрона должны быть тесно связаны.

Для сравнения фотосенсибилизирующей активности хлорофиллов в растворах нами была использована реакция восстановления метилового красного аскорбиновой кислотой, не реагирующей друг с другом в темноте. Впервые метиловый красный был применен для исследования фотосенсибилизирующего действия хлорофилла Бохи, Гош и Сен-Гупта и Ливингстоном (<sup>10</sup>), которые брали в качестве восстановителя фенилгидразин. В дальнейшем этот краситель широко использовался в работах нашей лаборатории.

Хлорофиллы а и b получались нами хроматографическим разделением на колонке из сахарозы их смеси, выделенной из крапивы. Чистота пигментов контролировалась по спектру поглощения. Растворители: этанол, метанол, пиридин и ацетон — очищались перегонкой. Метиловый красный и аскорбиновая кислота использовались обычные, реактивные.

Фотохимическая реакция проводилась в вакуумных сосудах при освещении лампой 300 вт со светофильтром КС-10, пропускающим длины волн 600 мμ. Для опытов брались растворы хлорофиллов а и b с одинаковыми экстинкциями в красном максимуме ( $0,5 \pm 0,02$ ).

Проведенное сравнение интегрального поглощения в пропускаемом КС-10 участке спектра показало, что при равенстве экстинкций в красных максимумах оно почти одинаково для обоих хлорофиллов. Поэтому поглощение световой энергии растворами хлорофиллов в опытах можно считать одинаковым. Метиловый красный вносился в реакционную смесь в виде концентрированного раствора в том же растворителе. Об изменении его концентрации по ходу реакции судили по изменению экстинкции при 500 мμ, где поглощение хлорофиллов а и b невелико. Концентрация аскорбиновой кислоты была  $\sim 1,5 \cdot 10^{-2}$  мол/л.

Раствор хлорофилла, содержащий метиловый красный и аскорбиновую кислоту, эвакуировался и освещался в строго определенных условиях. Через определенные промежутки времени проводились измерения при 500 мμ. Реакция считалась законченной, когда метиловый красный полностью обесцвечивался, что следовало из одинаковых отсчетов двух последовательных измерений.

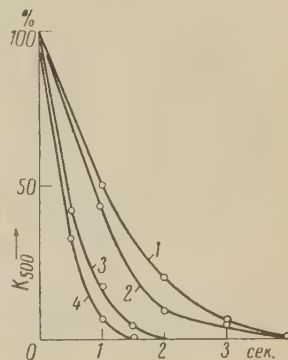


Рис. 1. Ход восстановления метилового красного аскорбиновой кислотой в этаноле (1 и 2) и метаноле (3 и 4), сенсибилизированного хлорофиллом а (1 и 3) и хлорофиллом b (2 и 4)

Результаты измерений содержания метилового красного на графиках выражены в процентах от исходного количества метилового красного. Последнее определялось по разности между поглощением при 500 мμ в начале опыта и после обесцвечивания красителя.

На рис. 1 и 2 приводятся результаты соответствующих опытов для хлорофиллов а и б в разных растворителях. Из рисунков следует, что хлорофилл б во всех растворителях обладает большей сенсibiliзирующей активностью, чем хлорофилл а. Особенно резко выраженной является разница для растворов в пиридине, что согласуется с ранее полученными данными.

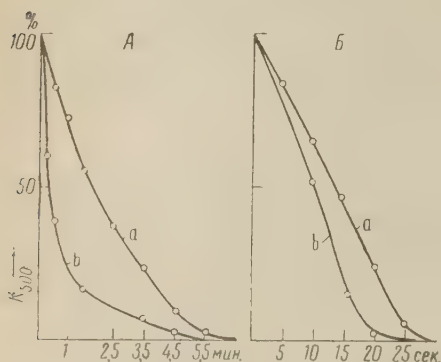


Рис. 2. Ход восстановления метилового красного аскорбиновой кислотой в пиридине (А) и ацетоне (Б), сенсibiliзированного хлорофиллом а и хлорофиллом б

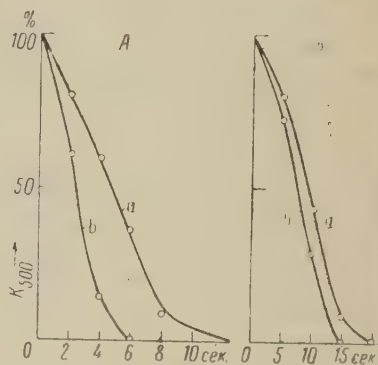


Рис. 3. Ход восстановления метилового красного аскорбиновой кислотой в этаноле (А) и ацетоне (Б), сенсibiliзированного феофитином а и б

(<sup>2</sup>). Значительно меньше разница скоростей в ацетоне и особенно в метаноле и этаноле. Однако и в этих растворителях большая активность хлорофилла б не вызывает сомнений.

Следует отметить, что скорость реакции в сильной степени зависит от растворителя при прочих равных условиях. Наиболее быстро метиловый красный обесцвечивается в метаноле и этаноле, медленнее — в ацетоне и еще медленнее в пиридине.

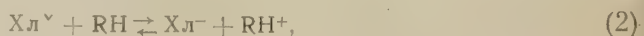
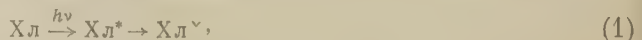
Подобные опыты с феофитинами а и б в тех же растворителях подтвердили, что компонент б обладает значительно большей сенсibiliзирующей активностью, чем компонент а. На рис. 3 приведены данные для этаноловых и ацетоновых растворов феофитинов.

Исключением в наших опытах были растворы феофитинов а и б в метаноле, где скорости сенсibiliзированного восстановления были почти одинаковы.

Таким образом, большая фотосенсibiliзирующая активность хлорофилла б по сравнению с хлорофиллом а в растворах подтверждается с применением растворителей, отличающихся от пиридина.

Интересным является факт зависимости скорости фотосенсibiliзированной реакции от природы растворителя вообще.

В соответствии с гипотезой о химическом участии пигмента в сенсibiliзированных реакциях в растворах, получившей экспериментальное подтверждение в работах нашей лаборатории (<sup>3, 4, 7, 9</sup>), реакцию фотосенсibiliзированного восстановления метилового красного аскорбиновой кислотой можно представить в виде следующих этапов.



де  $\text{Хл}$  — молекула пигмента в обычном состоянии,  $\text{Хл}^*$  — молекула пигмента в возбужденном состоянии,  $\text{Хл}^\nu$  — молекула пигмента в бирадикальном, метастабильном состоянии (<sup>12</sup>),  $\text{Хл}^-$  — первичная восстановленная форма пигмента,  $\text{RH}$  — восстановитель и  $\text{Z}$  — окислитель.

Естественно, что образование  $\text{Z}^-$ , т. е. обесцвечивание метилового красного, зависит от концентрации, устойчивости и реакционной способности промежуточного продукта  $\text{Хл}^-$ , а также от активности  $\text{Z}$  — акцептора электрона. Эти факторы, в свою очередь, зависят от свойств среды, т. е. природы растворителя, в котором протекает реакция.

В частности, например, более медленное течение вышеописанной реакции в пиридине может объясняться тем, что вследствие основного характера пиридина пигментно-пиридиновый комплекс удерживает электрон более прочно, чем пигмент в случае спиртового раствора, и реакционная способность  $\text{Хл}^-$ , т. е. стремление отдать электрон акцептору, в пиридине снижается меньше.

Вместе с тем наблюдавшаяся ранее (<sup>11</sup>) и подтвержденная в наших опытах большая сенсibilизирующая активность феофитина в пиридине по сравнению с хлорофиллом может объясняться тем, что вследствие меньшей абсорбции первичной восстановленной формы феофитина равновесное количество ее в растворе может быть значительно больше. Фотосенсibilизирующая способность пигмента в данных условиях зависит, следовательно, от сложного переплетения указанных выше факторов.

Результаты опытов данной работы говорят в пользу гипотезы о вспомогательной фотохимической роли хлорофилла *b* по отношению к хлорофиллу *a* при фотосенсibilизации фотосинтеза.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
2 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Рабинович, Фотосинтез, 1, ИЛ, 1951, стр. 404. <sup>2</sup> В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 100, 131 (1955). <sup>3</sup> В. Б. Евстигнеев, ЖФХ, 32, 59 (1958). <sup>4</sup> А. А. Крaсnоvsky, Ann. Rev. Plant Physiol., 11, 363 (1960). <sup>5</sup> Т. Н. Годнев, Р. М. Ротфарб, А. А. Шлык, ДАН, 130, 663 (1960). <sup>6</sup> U. Blass, J. M. Anderson, M. Calvin, Plant Physiol., 34, 329 (1959). <sup>7</sup> В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 98, 1017 (1954). <sup>8</sup> В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 119, 125 (1958). <sup>9</sup> В. Б. Евстигнеев, В. А. Гаврилова, ДАН, 127, 190 (1959). <sup>10</sup> Е. Рабинович, Фотосинтез, 3, ИЛ, 1959. <sup>11</sup> В. Б. Евстигнеев, Окислительно-восстановительные свойства хлорофилла в связи с его ролью при фотосинтезе, Диссертация, М., 1956. <sup>12</sup> А. Н. Тенин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947, гл. 8.



А. А. ТУСТАНОВСКИЙ, А. Л. ЗАЙДЕС, Г. В. ОРЛОВСКАЯ и Г. Л. МЯГКАЯ  
О РАЗВИТИИ КОМПОНЕНТОВ КОЛЛАГЕНА В ЭМБРИОГЕНЕЗЕ

(Представлено академиком А. И. Опариным 13 XII 1960)

Настоящее исследование выясняет особенности процесса образования колластромина и проколлагена<sup>1</sup> в эмбриогенезе.

Исследовалась кожа свиных эмбрионов двух возрастов: 6—8 недель (6—8 см) и 12—13 недель (19 см). Соединительная ткань кожи эмбрионов 6—8 см состоит из сети однородных аргирофильных преколлагеновых волокон<sup>(2)</sup>. В коже эмбрионов 19 см различаются 3 зоны. В средней зоне наиболее широкой, преобладают типичные коллагеновые волокна, в узких зонах, граничащих с эпителием и подкожной клетчаткой, сохраняются еще типичные преколлагеновые волокна.

Кожа эмбрионов, очищенная от крови, слизи и подкожной клетчатки фракционировалась двумя путями. Часть кожи гомогенизировалась в воде. Центрифугированием гомогената при 5100 g выделялась первая фракция нативных волокон («волокна 5100»), центрифугированием надосадочной жидкости при 20 000 g — вторая фракция («волокна 20 000»). Другая часть кожи фракционировалась на растворимый и нерастворимый коллаген. Были получены: а) нейтрально-солерастворимый коллаген (НСК) — по методу Jackson<sup>(3)</sup> и Gross<sup>(4)</sup>; б) кислото(цитратно)растворимый коллаген или проколлаген (ЦРК) — по методу А. А. Тустановского<sup>(5)</sup> — из остатка ткани по извлечению НСК; в) нерастворимый коллаген — в форме остатка ткани после исчерпывающего извлечения НСК и ЦРК; г) очищенный нерастворимый коллаген — из предыдущего препарата путем дополнительной обработки 0,2 М NaOH. Препаративные работы велись при температуре 4°. Препараты освобождались от основной массы солей (диализом) и жиров (спиртом и эфиром) и обезвоживались до постоянного веса. Определялось содержание пролина<sup>(6)</sup>, оксипролина<sup>(7)</sup> и глицина<sup>(8)</sup>, специфических для коллагеновых белков, а также тирозина<sup>(9)</sup> и общего азота (микрометод Кьельдаля). Отношения концентраций специфических аминокислот сопоставлялись с аналогичными отношениями, характерными для коллагена, колластромина и проколлагена зрелой соединительной ткани для того, чтобы исключить влияние небелковых компонентов. Количественные данные сведены в табл. 1. Препараты изучались также методами гистохимии, электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Препарат НСК кожи эмбрионов 6—8 см беднее пролином, оксипролином и глицином и богаче тирозином, чем НСК зрелых тканей. Последнее можно связать с присутствием неколлагеновых белков. Трехкратное переосаждение не меняло, однако, ни состава препарата, ни отношений про/опро = 8,8 и гли/опро = 6 (значительно более высоких, чем в зрелых коллагеновых белках) (ср. IVa и VIII, табл. 1). Препарат специфически<sup>(6)</sup> окрашивается микрофуксином, и максимум 2,9 Å на его рентгенограмме выражен четко (рис. 2a). Все это свидетельствует о том, что НСК принадлежит к белкам проколлагенового ряда, являясь незрелой формой проколлагена, что проявляется также в отсутствие способности к образованию фибрилл (рис. 1a), при осаждении его в 20% NaCl, и при инкубации его растворов в 0,2 М NaCl при 37°. В тех же условиях НСК и ЦРК зрелой ткани образуют фибриллы<sup>(3, 4)</sup>. Что касается ЦРК (проколлагена), то он извлекается в малых количествах. ЦРК образует фибриллы, подобные фибриллам зрелого проколлагена (рис. 1 в), и окрашивается специфически.

Так как концентрация ЦРК в ткани крайне незначительна, а НСК не способен к образованию фибрилл, то следует предположить, что эти белки являются интегральной частью аргирофильных преколлагеновых волокон. Остаток ткани после отделения НСК и ЦРК и химической очистки состоит по существу из преколлагеновых волокон. Отношения специфических аминокислот в основном нерастворимом белке этого препарата (VIIa, табл. 1) очень близки к аналогичным отношениям, характерным для зрелого колластромина (VIII, табл. 1). Молекулярная структура обоих белков также относится к одному типу: соответствующие рентгенограммы не обладают максимумом 2,9 Å. Полученные результаты приводят к выводу, что эмбриональные преколлагеновые волокна построены из колластромина, почти достигшего зрелости.

В волокнах 20 000, более разволокненных при гомогенизации в воде, НСК меньше, чем в волокнах 5100, непосредственно осажденных из гомогената. Неодинаковое содержание НСК в волокнах и бедность его оксипролином объясняют, почему содержание оксипролина в волокнах 20 000 почти в 2,5 раза выше, а отношения про/опро и гли/опро почти в 2 раза ниже, чем в волокнах 5100 (ср. IIa и IIIa, табл. 1).

Ткань кожи эмбрионов 19 см содержит обе формы проколлагена — НСК и ЦРК. Содержание оксипролина в НСК этого возраста (IVб, табл. 1) в 2,5 раза выше, чем в НСК эмбрионов 6—8 см (IVa, табл. 1): полипептиды НСК раннего периода развития, как можно представить, глицил-пролилового типа, переходят в полипептиды глицил-пролил-оксипролилового типа. Хотя НСК еще далеко не зрел (ср. отношения IVб и VIII, табл. 1), он оказывается уже способным к формированию фибрилл (рис. 1б). Он специфически окрашивается пикрофуксином и обладает дифракционным максимумом 2,9 Å (рис. 2б). ЦРК еще более богат оксипролином, чем НСК этого же возраста (ср. отношения Vб и IVб, табл. 1), но также не представляет собою вполне зрелого проколлагена (VIII табл. 1). ЦРК способен к образованию волокон, не отличимых от волокон зрелого проколлагена (рис. 1г), специфически окрашивается пикрофуксином и обладает максимумом 2,9 Å (рис. 3а).

Таким образом, обе формы проколлагена (ЦРК и НСК) этого периода развития способны формировать фибриллы и, следовательно, участвовать в сложении коллагена. В очищенном препарате нерастворимого коллагена (полученном путем исчерпывающего извлечения растворимых и нерастворимых коллагеновых и неколлагеновых ингредиентов) отношение специфических аминокислот (VIIб, табл. 1) и его молекулярная структура (рис. 3б) почти не отличимы от тех же показателей аналогичного препарата кожи эмбрионов 6—8 см (VIIa, табл. 1) и, следовательно, зрелого колластромина (VIII, табл. 1). Отсюда следует, что колластроминовые фибриллы, сформированные в ткани эмбрионов 6—8 см, продолжают существовать в новообразующемся коллагене эмбрионов 19 см и в коллагене постнатального периода (4).

Препараты нативных волокон кожи эмбрионов 19 см гистологически неоднородны: среди волокон 5100 преобладают типичные коллагеновые, среди волокон 20 000 — преколлагеновые. Большинство фибрилл волокон 20 000 не обладает исчерченностью с периодом в 640 Å и максимумом 2,9 Å. Формирование проколлагеновой микрофазы сообщает новообразующимся коллагеновым фибриллам (волокна 5100) эти характерные черты коллагена. Отношения специфических аминокислот в волокнах (IIб и IIIб, табл. 1) несколько более высоки, чем в коллагене зрелой ткани (VIII, табл. 1). Это можно объяснить незрелостью ЦРК и НСК, составляющих наружную микрофазу новообразующегося коллагена.

Представленные материалы свидетельствуют о сосуществовании в эмбриогенезе двух линий развития коллагеновых белков — колластромина и проколлагена. Растворимых предшественников, особых для колластромина и особых для проколлагена, нами, однако, не обнаружено. Это приводит

Таблица 4

Содержание и соотношение специфических аминокислот во фракциях коллагена кожи эмбрионов свиньи

№№	Препарат	Содержание в процентах										Отношения							
		пролин		оксипролин		глицин		тирозин		общ. N		про- опро		гли- про		гли- опро			
		a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б	a	б		
I	Цельная кожа	8,7	9,3	2,3	3,5	7,5	9,5	2,8	2,2	14,4	14,6	3,8	2,7	0,9	4,0	3,3	2,7		
II	Волокна 5100	10,3	12,0	2,4	6,0	10,6	12,6	2,8	1,9	16,0	16,0	4,2	2,0	4,0	4,0	4,3	2,1		
III	Волокна 20 000	13,4	10,6	5,6	4,9	(10,6)	10,6	2,5	2,0	16,0	16,0	2,5	2,1	(0,8)	4,0	(2)	2,2		
IV	НСК	7,0	8,7	0,8	2,0	4,7	7,0	3,1	2,7	13,8	15,7	8,8	4,3	0,7	0,8	5,9	3,5		
V	Проколлаген (ЦРК)	—	9,1	—	3,3	—	8,5	—	2,7	—	17,5	—	2,8	—	0,9	—	2,6		
VI	Нерастворимый коллаген	9,0	10,5	3,8	5,1	10,7	11,4	2,6	2,0	15,6	16,0	2,4	2,0	1,2	1,1	2,8	2,2		
VII	Очищенный нерастворимый коллаген	12,5	14,1	9,2	11,0	17,0	18,9	2,0	1,0	17,6	17,8	4,4	1,3	4,4	1,3	1,9	1,7		
VIII	Зрелые: проколлаген, коллаген-мин., коллаген	16,75	13,4	0,6	17,5	26,8	1,25	1,6	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—		

Примечания. 1. 3 — эмбрионы 6–8 см. 6 — эмбрионы 19 см. 2. Числа в скобках вычислены, исходя из того, что содержание глицина в волокнах 20 000 может быть либо выше, либо того же порядка, как и в волокнах 5100 (II) или в неочищенном нерастворимом коллагене (VII). 3. Различия в составе проколлагена, коллагена-мина и коллагена зрелой ткани относительно невелики и позволяют оперировать средней величиной.

к предположению об общем, общем предшественнике. Можно предположить, что он заключается в виде глицил-пролиловых полипептидов, созревающих в результате увеличения числа остатков оксипролина. Широко признано, что получили модели структуры коллагена, K-I и K-II предложенные Rich и Crick (?). Имеются основания полагать, что образование из общего предшественника структур K-I или K-II является началом двух самостоятельных путей развития, соответственно коллагеномина и проколлагена. Условия формирования структур K-I и K-II следует искать в особенностях эволюции обмена при развитии мезенхимальных клеток в фибробласты и далее, в фиброциты. Значительная роль принадлежит, по-видимому, микротензидам, характер которых меняется в зависимости от срока эмбрионального развития. Мезенхимальные клетки кожи эмбрионов свиньи 6–8 см синтезируют 80% гиалуроната и лишь 17% ХС-С и 4% ХС-В (хондроитинсульфат СиВ) (?). Преобладание относительно слабого полиэлектrolита является, по-видимому, одним из существенных условий способствующих тому, что полярные группы полипептидов предшественника при образовании «триплета» направляются внутрь, т. е. формируется термодинамически более уравновешенная структура K-I малорастворимая и малолетоспособная к межмолекулярным взаимодействиям.



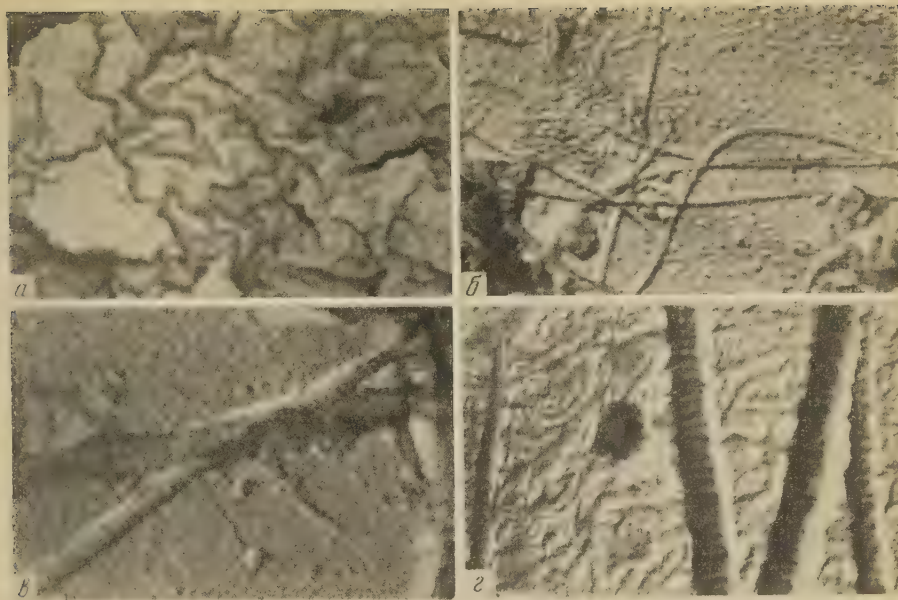


Рис. 1. Осадки НСК (*а, б*) и ЦРК (*в, г*) кожи эмбрионов: *а, в* — 6—8 см; *б, г* — 19 см.  
Электронная микрофотография, 24 000 ×

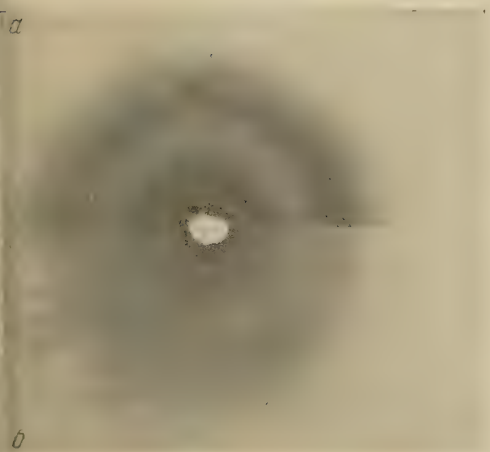


Рис. 2. Рентгенограммы НСК кожи эмбрионов: *а* — 6—8 см, *б* — 19 см



Рис. 3. Рентгенограммы: *а*—ЦРК (19 см); *б*—очищенного нерастворимого коллагена (19 см)



кулярному взаимодействию (7). Перечисленными свойствами обладает именно колластролин. Поверхность колластролина (К-1), возможно, активируется ХС, что способствует сложению колластролиновых молекул в преколлагеновые фибриллы и волокна, отличающиеся, по нашим данным, большей степенью ориентации. О роли ХС свидетельствует интенсивная метакромазия по ходу преколлагеновых волокон.

Фибробласты среднего слоя кожи эмбрионов 19 см продуцируют избирательно нарастающие массы сильных полиэлектролитов — 12% ХС-В и 20% ХС-С (8). Тем самым создаются условия массового образования триплетов К-II, в которых полярные группы полипептидов предшественника направлены наружу, определяя этим высокую гидрофильность, способность к межмолекулярному взаимодействию и исключительную способность складываться в фибриллы с высокой степенью ориентации. Перечисленными свойствами обладают именно белки проколлагенового ряда. Поверхности преколлагеновых (колластролиновых) фибрилл, активированные ХС, могут становиться центрами ориентации молекул проколлагеновых белков и образования проколлагеновой микрофазы. В постнатальном периоде фибробласты продуцируют 70% ХС-В и не более 30% гиалуроната (8). Тем самым создаются условия значительного преобладания обмена проколлагена над обменом колластролина.

Особенности метаболизма мезенхимальных клеток не исключают образования структур К-II, именно НСК. Эти структуры построены из наименее зрелых полипептидов и не способны формировать фибриллы. Фибробласты строят К-II из более зрелых полипептидов. Существует, очевидно, некоторый порог содержания оксипролина, выше которого только возникают стабильные формы К-II, способные складываться в фибриллы. Это носит поправку в существующие взгляды, согласно которым способность складываться в фибриллы не зависит от степени зрелости полипептидов предшественника (9).

Ряд авторов показали химическую однотипность зрелых форм НСК и ЦРК (10). Показано также, что зрелый НСК является лишь одной из различных агрегатных форм проколлагена, переходящих друг в друга (5). Нам показано здесь структурное подобие НСК и ЦРК и обнаружены незрелые формы НСК, также являющиеся формами проколлагена в непрерывном ряду его развития. Параметрами молекулы зрелого проколлагена обладает и тропоколлаген (11), который рассматривается в качестве универсальной строительной единицы всех коллагеновых образований. Тропоколлаген тем самым не может формировать незрелые формы проколлагена и, тем более, колластролиновые белки, отличающиеся от него по структуре.

Научно-исследовательский институт ревматизма  
Министерства здравоохранения РСФСР  
Центральный научно-исследовательский институт  
кожевенной промышленности

Поступило  
20 X 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Тустановский, А. Л. Зайдес и др., ДАН, 97, 121 (1954).  
<sup>2</sup> Г. В. Орловская, А. Л. Зайдес, А. А. Тустановский, ДАН, 111, 196 (1956). <sup>3</sup> D. Jackson, Biochem. J., 65, 277 (1957). <sup>4</sup> J. Gross, Conn. tissue sympos., Oxford, 1957, p. 45. <sup>5</sup> А. А. Тустановский, Биохимия, 12, 285 (1947).  
<sup>6</sup> W. Troll, J. Lindsley, J. Biol. Chem., 215, 656 (1955). <sup>7</sup> R. Neuman, Logan, J. Biol. Chem., 184, 299 (1950). <sup>8</sup> A. Alexander, J. Biol. Chem., 160, 51 (1945). <sup>9</sup> B. Cseriotti, L. Spandria, Biochem. J., 66, 607 (1957).  
<sup>10</sup> А. А. Тустановский, Г. В. Орловская, В кн. Совр. мет. и техн. морф. исслед., Л., 1955, стр. 159. <sup>11</sup> A. Rich, F. Crick, Recent Advances of Gelatin and Glue Researches, 1958, p. 20. <sup>12</sup> А. Л. Зайдес, В кн. Структура коллагена и ее изменения, М., 1960. <sup>13</sup> G. Loewi, K. Meyer, Biochim. et biophys. Acta, 27, 13 (1958). <sup>14</sup> S. F. Jackson, R. Smith, Recent Advances in Gelatin and Glue Researches, 1958, p. 54. <sup>15</sup> В. И. Мазуров, В. Н. Орехович, Биохимия, 24, 1 (1959). <sup>16</sup> Schmitt, A. Hodge, Leder, 11, № 4, 74 (1960).



Ф. Л. ЩЕПОТЬЕВ, А. Я. ТОЛСТОПЛЕТ и Н. К. НАВАЛИХИНА

# РОСТ И МОРОЗОСТОЙКОСТЬ ДУБА (QUERCUS ROBUR L.) ПОД ВЛИЯНИЕМ ГИББЕРЕЛЛИНА

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 23 I 1961)

Проведенные некоторыми исследователями (<sup>1, 3-6</sup>) опыты по влиянию гиббереллина на древесные растения касаются преимущественно их роста и морфологических изменений. В этих работах совершенно не затрагиваются вопросы устойчивости растений, подвергнутых воздействию гиббереллина, и особенно — их морозостойкости. В некотором отношении это пробел восполняют опыты над липой, проведенные И. Н. Коноваловым сотр. в Ленинграде (<sup>2</sup>). В связи с этим нами были проведены в 1959 г. опыты с дубом, как породой, имеющей большое народнохозяйственное значение. Вегетационные опыты проводились в г. Харькове, в вегетационном доминиканского института, а полевые — на лесопитомнике Веселобоконеньковского дендропарка (Кировоградская обл. УССР).

**Вегетационные опыты.** Перед посадкой в вегетационные сосуды опытные саженцы дуба однолетнего возраста опускались корнями в водный раствор гиббереллина, концентрации 0,05; 0,025 и 0,005%, где находились в течение 24; 48 и 72 час. Контрольные растения дуба перед посадкой опускались корнями в воду на 48 час. Посадка в сосуды проводилась в середине апреля 1959 г. После посадки ежемесячно проводились фенологические наблюдения над растениями и обмеры их. В табл. 1 приведен размеры дубков в высоту.

Из данных табл. 1 видно, что в опыте почти отсутствует положительное действие гиббереллина на рост дуба. Лишь отдельные дубки в каждом ве-

Таблица 1

Влияние гиббереллина на рост саженцев дуба в вегетационном опыте 1959 г.

Вариант опыта	Высота саженцев, мм		Самые крупные саженцы	
	до опыта (средн.)	после опыта	число	годушн. прирост, см
0,05% гиббереллин				
24 часа	13,9	30,7 (10,0—69,0)	2	55,1
48 час.	11,2	21,0 (12,0—46,0)	—	—
72 часа	12,3	23,5 (13,0—35,0)	—	—
0,025% гиббереллин				
24 часа	12,6	25,0 (13,0—42,0)	—	—
48 час.	8,7	23,5 (7,0—64,0)	1	55,3
72 часа	12,9	25,5 (18,0—36,0)	—	—
0,005% гиббереллин				
24 часа	10,2	19,6 (11,0—28,0)	—	—
48 час.	10,6	22,1 (17,0—28,0)	—	—
72 часа	9,7	22,3 (10,0—56,0)	1	46,3
Контроль	9,8	21,0 (13,0—45,0)	—	—

нанте опыта имеют сильный рост. Таких дубков-«выскачек» всего четыре, два из них возникли под влиянием самой высокой концентрации раствора 0,05% в течение 24 час.), в более же слабых растворах «выскачки» имеются только в случае продолжительного действия гиббереллина (48 и 72 часа). Нужно сказать, что вид этих дубков-«выскачек» был явно аномальным: очень тонкий стебель с мелкими редуцированными листьями. Осенью все сосуды с опытными и контрольными сеянцами были закопаны в землю, а сверху стволики растений обложены сухими листьями. Все дубки перезимовали, но рост их в 1960 г. оказался слабым. Кроме того, весной 1960 г. выяснилась также очень слабая морозостойкость опытных дубков (табл. 2).

Таблица 2

Морозостойкость дуба под влиянием гиббереллина

№ сосуда	Вариант опыта	Всего растений	В том числе			
			поврежд. нет или они незначит. (обмерзла только верхуш. поч-ка)		сильн. обмерзание или полн. вымерзание стволика	
			абс. ч.	%	абс. ч.	%
	0,005% гиббереллина					
237	24 часа	5	2	40	3	60
240	48 час.	5	1	20	4	80
244	72 часа	5	1	20	4	80
	0,025% гиббереллин					
228	24 часа	5	3	60	2	40
233	48 час.	5	1	20	4	80
234	72 час.	5	—	—	5	100
	0,05% гиббереллин					
220—221	24 часа	10	4	40	6	60
222	48 час.	5	1	20	4	80
226	72 часа	5	—	—	5	100
217	Контроль	5	5	100	—	—

Из табл. 2 видно, что морозостойкость дуба под воздействием гиббереллина в условиях вегетационного опыта в сильной степени уменьшается. Уменьшение морозостойкости тем сильнее, чем больше продолжительность воздействия гиббереллина в растворе одной и той же концентрации. Контрольные же растения перенесли зимние морозы без повреждений.

Полевые опыты. Опыты с сеянцами дуба двухлетнего возраста были проведены в начале августа 1959 г. На растущие побеги дуба ежедневно в течение 5 дней наносилось по одной капле водного раствора гиббереллина в концентрации 0,005 и 0,02%. В каждом варианте опыта и в контроле было взято по 50 сеянцев, над которыми периодически проводились наблюдения и обмеры. Результаты обмеров показаны в табл. 3.

Таблица 3

Рост побегов дуба под влиянием гиббереллина

Вариант опыта	Всего растений	В том числе			
		со слабым ростом (прирост 0—10 см)		с хорошим ростом (прирост 11—51 см)	
		абс. ч.	%	абс. ч.	%
0,02% гиббереллин, 5 дней	52	24	46	28	54
0,005% гиббереллин, 5 дней	49	35	71	14	29
Контроль	49	46	94	3	6

Из табл. 3 видно, что гиббереллин довольно сильно стимулирует рост побегов дуба. Так, при концентрации раствора гиббереллина 0,02% растений с хорошим ростом оказалось 54% от общего числа дубков в этом варианте. Раствор гиббереллина более слабой концентрации (0,005%) оказало меньшее стимулирующее действие — здесь растений с хорошим ростом около 30%. Однако и это количество значительно превышает контроль, где дубков с хорошим ростом было всего лишь 6%.

Следует отметить, что стимуляция роста дуба гиббереллином наблюдается так же как и в приведенных выше вегетационных опытах, не у всех растений. На одни растения гиббереллин оказывает очень сильное действие вызывая ускоренный рост, у других реакция роста замедленная, а третьи вообще индифферентны к гиббереллину. Такая различная реакция молодых растений дуба на гиббереллин, по-видимому, связана с различным состоянием клеток меристематической ткани в связи с естественным окончанием роста в конце вегетационного периода (август). Растения, перешедшие в покой, слабее реагируют или даже индифферентны к стимулятору роста по сравнению с растениями, продолжающими рост. Это показывают отрицательные результаты наших опытов по действию гиббереллина на почки сеянцев дуба, сформировавшиеся в конце весеннего периода роста. Сеянцы в этот период не реагировали на стимулирующее действие гиббереллина. То же, по-видимому, произошло и в нашем опыте с дубом в августе, когда сеянцы его оканчивали естественный рост и в их тканях проходили процессы перехода к зимнему покою. Вследствие того что эти процессы протекают у отдельных растений с различной скоростью, реакция их на гиббереллин различна. Те дубки, у которых завершился естественный рост, не реагировали на гиббереллин, а продолжающие рост — усиливали его под влиянием стимулятора.

Осенние наблюдения показали большую чувствительность опытных растений дуба к низким температурам и в полевых опытах. Уже первыми осенними заморозками были повреждены верхушки побегов сеянцев дуба обработанных гиббереллином. Особенно сильно пострадали побеги, получавшие более сильную концентрацию раствора (табл. 4).

Таблица 4

Отношение к низким температурам побегов дуба, обработанных гиббереллином

Вариант опыта	Всего растений	В том числе поврежд. морозами	
		абс. ч.	%
0,02% гиббереллин, 5 дней	41	16	39,0
0,005% гиббереллин, 5 дней	32	3	9,4
Контроль	50	0	—

Вполне возможно, что обморожение верхушек побегов у опытных дубков объяснялось тем, что действие гиббереллина было по времени поздним (4 VIII), и поэтому бурнорастущие побеги не успели вызреть к осени и пострадали. Однако, как мы видели выше, такое же снижение морозостойкости наблюдалось и у дубков в вегетационном опыте, где действие гиббереллина было ранневесеннее.

Таким образом, при воздействии гиббереллина на корневую систему дуба в вегетационном опыте рост сеянцев его, как правило, не усиливается, за исключением единичных растений. В полевых же опытах при действии гиббереллином на точку роста побега рост побегов дуба в длину, как правило, повышается, однако стимулирующее действие его проявляется не у всех сеянцев дуба.



Гиббереллин снижает морозостойкость дуба как в вегетационных, так в полевых опытах, независимо от времени начала опыта — весной или летом. Дуб становится как бы неморозостойкой породой. Это в определенной мере сужает перспективы использования гиббереллина в лесоводстве.

Украинский научно-исследовательский  
институт лесного хозяйства и агролесомелиорации  
Харьков

Поступило  
22 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Н. Коновалов, Л. С. Зиновьев, Н. И. Дядицина, Докл. со-  
общ. по морфогенезу раст., 2-е изд., М., 1959. <sup>2</sup> И. Н. Коновалов, И. В. Жу-  
кова, Л. С. Зиновьев, Бот. журн., № 12 (1960). <sup>3</sup> Л. С. Лесина, Лесн.  
хоз., № 1 (1960). <sup>4</sup> С. Н. Литвиненко, Бот. журн., № 5 (1959). <sup>5</sup> А. Б. Хо-  
мич, Н. А. Байдалина, Лесн. хоз., № 7 (1959). <sup>6</sup> М. Х. Чайлахян,  
Бот. журн., № 7 (1958).

А. Л. ДРАГОЛИ

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПИТАНИЯ ЧЕРНОМОРСКОЙ ПОЛИХЕТЫ  
*MELINNA PALMATA* GRUBE

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 19. I 1961)

В литературе отсутствуют данные о питании этого вида полихеты. Внешний вид ее (без иловой трубки) см. на рис. 1.

В процессе аквариумных наблюдений и опытов, проведенных на Одесской биологической станции за период 1958—1960 гг., нам удалось вскрыть следующие закономерности:



Рис. 1. Полихета *Melinna palmata* Grube. Слева — самец, справа — самка. В верхней части головы виден пучок жабер, под ними у правого экземпляра видны тентакулы

*Melinna palmata* по способу своего питания может быть отнесена, согласно соответствующей классификации, предложенной Е. П. Турпаевой<sup>(2)</sup>, к группе собирающих грунтоедов из бентософагов, а по классификации М. Н. Соколовой<sup>(1)</sup> — к третьей группе — а именно «животных, тонко отсортировывающих детрит с поверхности грунта».

Наружные органы питания мелинны представлены восемью тентакулами, которые змеевидно забрасываются на поверхность ила и могут свобод-

о сокращаться (каждый в отдельности) до полного исчезновения. По особенностям своего строения и функционирования тентакулы мелинны представляют собой полупрозрачные многоклеточные, очень эластичные лентообразные щупики шириною (у взрослых форм) до 300  $\mu$ , способные вытягиваться до 30 мм и более.

По поперечному сечению тентакул представляет собой род желобка, глубина и очертание которого, однако, могут меняться. Поверхность тентакула со стороны желобка снабжена слоем мерцательного эпителия, благодаря которому попадающие в соприкосновение с ним крупинки ила автоматически транспортируются по мерцательной ленте, как по конвейеру, в оловое отверстие. Подтягивание частиц ила ко рту может осуществляться путем соответствующего подтягивания (сокращения) тентакул.

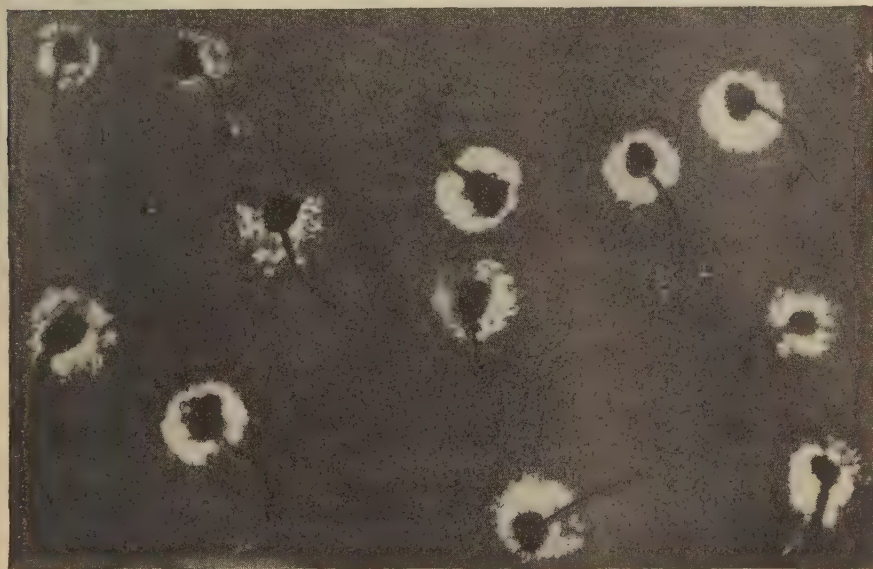


Рис. 2. Кормовые поля выедания мелинны через 17 час. после начала опыта

Выделение шнурообразных экскрементов осуществляется у мелинны путем быстрого выдвижения хвостового конца тела через верхнее (головное) отверстие иловой трубки, которое обычно и окружено небольшим холмиком экскрементов.

С целью получения четких качественных иллюстраций динамики процесса питания нами был применен следующий метод: в белую эмалированную чашку наливалась морская вода и на дно осаждался тонкий слой ила. Затем на поверхность илового слоя осторожно клались трубки с мелиннами. В местах выедания мелиннами четко обнаруживались белые окружности их кормовых полей.

Сравнительные фотоснимки были сделаны через 17 и 94 часа с момента кладки этого опыта (см. рис. 2 и 3).

Специальное изучение кормовых объектов мелинны проводилось методом сравнительного микроскопического изучения микропрепаратов, изготовленных из крупинки ила, извлеченных из начального и конечного участка пищеварительного тракта мелинны, а также, для сравнения, и из поверхностной пленки типичных образцов мелиннового ила, собранных в экспедициях Одесской биологической станции в северо-западной части Черного моря. Водоросли были определены А. И. Ивановым.

Как выяснилось, быстрее других систематических групп перевариваются незеленые водоросли (*Oscillatoria planctonica*, *O. tennis*, *O. sp.*), которые в пробах уже не обнаруживаются. Хорошо усваиваются также и диато-



мовые водоросли, от которых в фекальных выбросах остаются большей частью лишь их пустые створки. Кормовыми объектами *Melinna palmata* из диатомовых можно назвать следующие виды: *Bacillaria paradoxa*, *Campylodiscus Thuretii*, *Caloneis* sp., *Melosira sulcata*, *Navicula* sp., *Nitzschia*

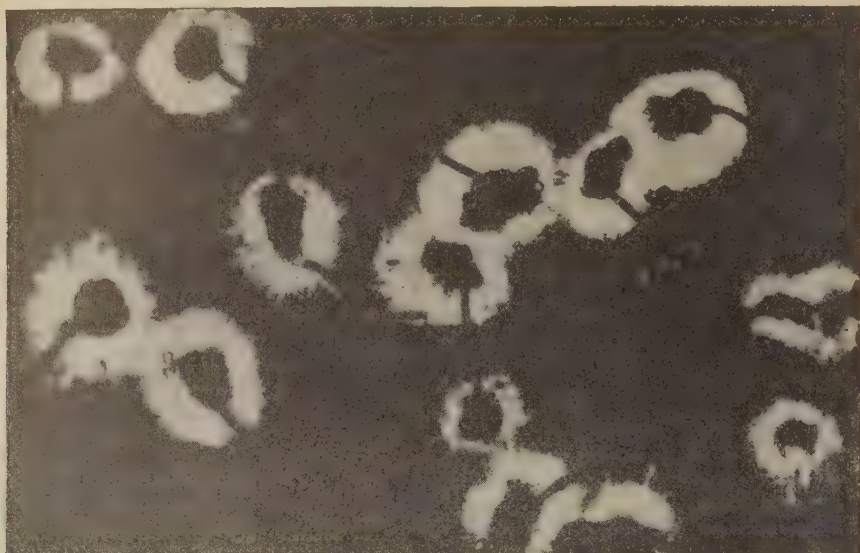


Рис. 3. Кормовые поля выедания мелинны через 94 часа после начала того же опыта

*punctata*, *N. sigma*, *N. sigmaidea*, *Nitzschia* sp., *Rhizosolenia calcar avis*, *Phalassiosira subsalina*.

В заключение приведем данные опыта по количественному учету веса ила, пропускаемого через пищеварительный тракт мелинны в течение 30 час

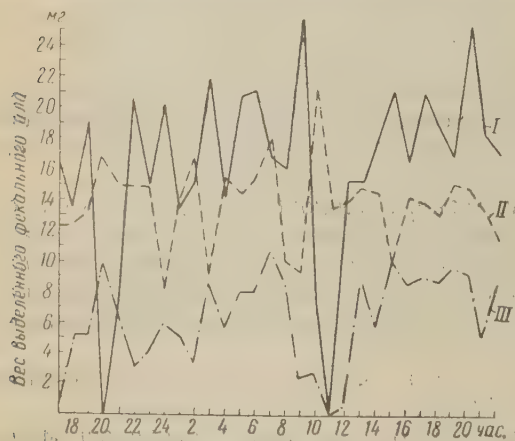


Рис. 4. Кривые динамики питания (скорости прохождения ила через пищеварительный тракт) трех опытных экземпляров *Melinna palmata*

В этом опыте изучалось питание следующих трех экземпляров мелинны: I экземпляр (самец) — длина 45 мм, вес 32 мг; II экземпляр (самка) — длина 37 мм, вес 25 мг; III экземпляр (самец) — длина 33,5 мм, вес 22,5 мг.

В аквариуме, где находились опытные экземпляры мелинны в иловых трубках (в условиях приближающихся к естественным), ровно через каждый час глазной пипеткой осторожно подбирался выделенный за это промежуток времени фекальный тяж (отдельно от каждого из трех опытных экземпляров) и переносился в специальную измерительную чашку Петри с водой. Измерение длины фе-

кального тяжа осуществлялось при помощи препаровальной иглы на фоне кружка миллиметровой бумаги, подложенной под дно чашки Петри.

На основе показателей длины фекального тяжа и его диаметра, относительно постоянного для каждого данного экземпляра мелинны, вычислялся его объем.

Предварительное определение соотношения объема и веса известных отрезков фекального тяжа позволило переводить ежечасные показатели объема в показатели веса. На основании полученных в этом опыте данных построен график количественной характеристики процесса питания (скорости прохождения пищи через пищеварительный тракт) трех опытных экземпляров мелинн (см. рис. 4).

Как видно, процесс питания у *Melinna palmata* протекает с характерной неравномерной периодичностью.

Поступило  
14 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Н. Соколова, Тр. Инст. океанол., 27, 123 (1958).    <sup>2</sup> Е. П. Турпа  
ева, Тр. Инст. океанол., 7, 284 (1953).

С. Д. АМРОМ

## О ФУНКЦИОНАЛЬНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АНАЛИЗАТОРНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 19 I 1961)

Несомненный интерес представляет исследование у человека скоростей протекающих реакций и изменение их в микроинтервалах времени в результате словесной инструкции.

Известно, что все анализаторные системы функционируют не изолированно друг от друга, и поэтому, исследуя деятельность той или иной анализаторной системы, необходимо считаться с их взаимным влиянием и учитывать, в какой мере деятельность исследуемых анализаторных систем обусловлена активным или пассивным состоянием других систем.

Изучение особенностей зрительной и кинестетической анализаторных систем в различных условиях функционального взаимодействия между корковыми очагами представляет не только теоретический, но и практический интерес для контроля тренировочных занятий, проведения трудовых процессов и др.

В целях выяснения процессов функционального взаимодействия между корковыми очагами были произведены исследования по разработанному нами методу «условного» уровня<sup>(1)</sup>. Сущность этого метода заключается в том, что исследуемому предлагается нажимать на резиновый баллон под контролем собственного зрения до 50-го деления шкалы рефлексометра аппарата, после чего повторить тот же прием при задиафрагмированной шкале.

В наших опытах исследовалась особенность координации целенаправленного двигательного акта, зависящего от соотношений нервных процессов, а также определялись временные параметры реакций. Исследованиям подвергались люди с нормальной мышечной силой, подтвержденной динамометрией. Опыты показали отсутствие параллелизма между мышечной силой и силой нервных процессов.

Прежде чем приступить к исследованиям, экспериментатор должен убедиться в легкой возможности исследуемого выжать все 100 делений шкалы рефлексометра. Перед началом исследования дается инструкция нажимать после появления акустического сигнала на резиновый баллон, свободно обхватывая его правой кистью до тех пор, пока не загорится лампочка на 50-м делении шкалы рефлексометра (условный уровень).

В течение десяти дней проводились опыты по одному в день. В каждом опыте испытуемый выполнял первые десять проб визуально и вторые десять — вслепую, при шкале, закрытой диафрагмой. Затем, нажимая на резиновый баллон, не глядя на шкалу, испытуемый должен был прекращать давление на баллон на условном уровне на основании навыка, приобретенного при первых десяти визуальных пробах. После каждой пробы, произведенной при закрытой диафрагме, последняя открывалась и испытуемый убеждался в степени отклонения от условного уровня. Конкретные показатели демонстрируются в опыте с Наташей Б., 7 лет, воспитанницей старшей группы детского сада, произведенном 11 X 1957 г.

В этом опыте время реакции на все десять визуальных проб равно 22,37 сек., а время реакции на одно деление шкалы в этих десяти визуальных пробах равно 0,04477 сек. При пробах вслепую общее количество положительных делений за пять проб было равно 270. Время реакции на положительные пять проб было равно 4,49 сек., а время реакции на одно положительное деление этих проб 0,01662 сек.



При четырех пробах вслепую исследуемая набрала 163 деления, т. е. не достигала условного уровня, обнаруживая реакцию, названную нами приторможенной. Время реакции на четыре приторможенные пробы авнялось 4,03 сек., а время реакции на одно приторможенное деление из гих проб 0,02472 сек. (табл. 1).

Т а б л и ц а 1\*

№№ т. п.	Показ. ре- флексометра	Общее число делений		Время реакции, секунд			
		положит.	притор- мож.	на положит. пробу	на притор- мож. пробу	на поло- жит. делен.	на при- тормож. делен.
Визуально							
1	50			1,75			
2	50			2,42			
3	50			3,25			
4	50			1,35			
5	50			3,18			
6	50			2,40			
7	50			1,53			
8	50			2,75			
9	50			2,12			
10	50			1,62			
	500			22,37		0,04474	
Диафрагма							
1	55	56		1,30			
2	45		45		2,00		
3	49		49		0,55		
4	55	55		0,92			
5	53	53		0,70			
6	24		24		1,08		
7	50						
8	55	55		0,50			
9	45		45		0,40		
10	51	51		1,07			
		+270	163	4,49	4,03	0,01662	0,02472

\* Исследование 11 X 1957 г. Наташа Б., 1950 г. рождения.

Как известно, И. М. Сеченов указывал, что мышечное движение — есть информация о функциональном состоянии нервных процессов. Последняя рассматривается как борьба процессов возбуждения и торможения с возникновением динамических функциональных картин и структур. Положение это находит подтверждение в наших экспериментах.

Не только каждый опыт, но каждая проба из двадцати, производимых течение одного эксперимента, характеризует функциональное состояние центральной нервной системы. Для того чтобы более объективно выявить функциональное взаимодействие корковых очагов анализаторных систем, каждым исследуемым в течение десяти дней ставилось по одному опыту вычислялись средние арифметические величины времени реакции на одно деление рефлексометра.

Всего было исследовано 59 человек разных возрастов, 24 из них — воспитанники старшей группы детского сада (табл. 2).

Как указывалось, у исследуемых при пробах с закрытой диафрагмой были точные «попадания в условный уровень». Можно предполагать, что в этих случаях возбуждение и торможение находились в уравновешенном состоянии. Если же исследуемый переходил условный уровень и вместо делений шкалы рефлексометра набирал 55, то это свидетельствовало о сдвиге нервных процессов в сторону возбуждения на 5 условных делений шкалы. Эти 5 делений выше условного уровня мы называем положительными, так как происхождение их обязано возбуждению.

Часто при пробах с закрытой диафрагмой исследуемые не доходят до условного уровня и набирают, например, 24 деления шкалы вместо 50. В этом

№№ п. п.	Исследуемый	Год рожд.	Время реакции на деление, мсек.			Разница с а, мсек.*		№№ п. п.	Исследуемый	Год рожд.	Время реакции на деление, мсек.			Разница с а, мсек.*	
			на визу- альн. (а)	на поло- жит. (б)	на при- тормож. (в)	для б	для в				на визу- альн. (а)	на поло- жит. (б)	на при- тормож. (в)	для б	для в
1	К. Ж.	1938	104	7	86	<77	<18	31	Я.	1926	54	29	35	<25	<1
2	Ж.	1950	118	50	62	<68	<56	32	Б.	1951	36	12	10	<24	<2
3	Б.	1934	116	49	65	<67	<51	33	Е.	1936	47	25	32	<22	<1
4	О.	1951	76	15	17	<61	<59	34	Р.	1951	77	56	99	<21	<1
5	Б.	1937	65	12	12	<53	<53	35	М.	1950	43	22	29	<21	<1
6	П.	1951	72	19	27	<53	<45	36	Г.	1934	56	37	47	<19	
7	К.	1951	114	64	90	<50	<24	37	Д.	1939	45	26	47	<19	<1
8	Т.	1937	70	22	29	<48	<41	38	М.	1950	33	15	7	<18	<2
9	И.	1937	66	18	19	<48	<47	39	Б.	1938	42	25	26	<17	<1
10	Б.	1950	93	45	66	<48	<27	40	Д.	1938	55	38	41	<17	<1
11	Т.	1951	124	78	106	<46	<18	41	Х.	1951	61	45	82	<16	<2
12	Г.	1932	48	3	43	<45	<5	42	Л.	1936	38	23	27	<15	<1
13	З.	1951	61	20	55	<41	<6	43	И.	1951	39	26	33	<13	
14	К.	1918	54	13	16	<41	<38	44	П.	1939	28	16	18	<12	<1
15	М.	1930	59	20	21	<39	<38	45	К.	1938	22	11	13	<11	
16	Л.	1950	51	13	15	<38	<36	46	В.	1911	34	23	19	<11	<1
17	Ш.	1926	82	45	12	<37	<70	47	М.	1932	19	9	10	<10	
18	Ш.	1952	48	12	14	<36	<34	48	Х.	1939	23	14	17	<9	
19	Р.	1951	63	26	35	<37	<28	49	К.	1931	62	54	43	<8	<1
20	С.	1950	48	15	18	<33	<30	50	К.	1939	15	8	9	<7	
21	Б.	1950	59	26	39	<33	<20	51	Р.	1932	16	9	10	<7	
22	В.	1930	65	32	30	<33	<35	52	П.	1929	46	40	38	<6	
23	Д.	1935	51	18	17	<33	<34	53	Ф.	1951	58	54	117	<4	<5
24	П.	1923	92	60	86	<32	<6	54	К.	1934	8	5	5	<3	
25	К.	1933	98	68	75	<30	<23	55	В.	1938	35	33	39	<2	
26	К.	1951	61	34	37	<27	<24	56	Б.	1906	91	91	7	<0	<3
27	Л.	1934	54	27	42	<27	<12	57	Б.	1939	46	59	76	<13	<3
28	П.	1951	38	13	16	<25	<22	58	Л.	1922	56	57	87	<1	<3
29	Е.	1952	78	53	77	<25	<1	59	Р.	1956	96	238	376	>142	>28
30	А.	1951	48	23	24	<25	<24								

\* Знаки > и < означают, соответственно, «больше на. . .» и «меньше на. . .».

случае произошел сдвиг баланса нервных процессов в сторону преобладания торможения с силой, выражающейся в 26 условных делениях шкалы, которые мы называем отрицательными, а пробу приторможенной.

Как правило, время реакции на одно деление шкалы рефлексометра при приторможенной пробе у подавляющего числа исследуемых всегда больше, чем время реакции на одно деление шкалы при положительной пробе. Это феномен подтверждает, что метод условного уровня дает объективную возможность оценки индивидуальных различий силы и уравновешенности основных нервных процессов в центральной нервной системе человека.

Из табл. 2 видно, что время реакции при визуальных пробах на одно деление шкалы рефлексометра больше не только времени реакции на одно деление при положительных пробах, но также времени реакции на одно деление шкалы даже при приторможенных пробах.

Время реакции на одно деление при положительных пробах было больше времени реакции на одно деление шкалы при визуальных пробах только у трех человек из 59 исследуемых. У семи человек время реакции на одно деление шкалы при приторможенных пробах было больше, чем при визуальных пробах.

Таким образом, в период выработки или тренировки целенаправленного двигательного акта под контролем зрения корковые очаги зрительного анализатора оказывают тормозящее влияние на корковые очаги кинестатического анализатора. Влияние это выражается главным образом в удлинении времени осуществляемого двигательного акта.

Институт эволюционной физиологии им. И. М. Сеченова  
Академии наук СССР

Поступило  
16 I 1961

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. Д. Амром, ДАН, 125, № 2, 439 (1959).

Г. Я. КИВМАН и Р. П. ПОРФИРЬЕВА

АНАЛИЗ ДЕЙСТВИЯ АНТИБИОТИКОВ ГРУППЫ  
ТЕТРАЦИКЛИНОВ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛАЗЫ КРОВИ  
И ПЕЧЕНИ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ  
В ОРГАНИЗМЕ

(Представлено академиком В. Н. Черниговским 9 I 1961)

Изучение распределения антибиотиков в организме может представлять значительный интерес при решении вопросов, связанных не только с эффективностью препаратов, но и с их токсическим действием <sup>(1)</sup>. Нам удалось достаточно четко показать это при изучении влияния антибиотиков группы тетрациклинов — хлортетрациклина, тетрациклина и окситетрациклина, весьма близких по строению, — на активность каталазы крови и печени. Активность фермента определялась по методу Баха и Зубковой <sup>(2)</sup>.

В опытах на крысах, которым вводили тетрациклины *per os*, было установлено преимущественно подавляющее действие указанных антибиотиков на каталазу крови и печени.

В отношении каталазы крови наиболее активным оказался окситетрациклин: через 2 и 3 часа после однократного введения его в дозе 100 мг/кг активность каталазы крови снижалась по сравнению с исходным уровнем, соответственно, на 24,2 и 21,0%. В этих условиях действие хлортетрациклина и тетрациклина было гораздо менее выраженным.

Приведенные данные приобретают особый интерес, если попытаться оценить их с точки зрения содержания тетрациклинов в крови после введения внутрь (табл. 1). Определение концентрации производили микробиологическим методом с тест-культурой *L*<sub>2</sub>. Каждая цифра в таблице — средняя из 3—5 опытов.

Из табл. 1 видно, что в наибольшей концентрации тетрациклины содержатся в сыворотке через 2 часа после введения. Во всех случаях концентрация в крови хлортетрациклина и тетрациклина в несколько раз превышала содержание окситетрациклина.

Сопоставление этих данных с результатами опытов по определению действия тетрациклинов на каталазу крови позволяет прийти к заключению, что особое место тут занимает окситетрациклин: при наименьшем содержании в крови он оказал выраженное действие на каталазу. Можно предположить наличие специфического действия окситетрациклина на каталазу крови. Безусловно, повышение концентрации окситетрациклина в крови (например, при парентеральном введении, когда он хорошо всасывается) может повести к еще более выраженному действию на этот фермент.

Таблица 1

Содержание тетрациклинов в сыворотке крови крыс после введения их *per os* в дозе 100 мг/кг

Антибиотик	Концентрация в сыворотке, $\mu\text{г/мл}$			
	через 1 час	через 2 часа	через 3 часа	через 4 часа
Хлортетрациклин	0,75	2,5	0,78	0,5
Тетрациклин	0,87	1,7	1,03	0,63
Окситетрациклин	0,09	0,27	0,16	0,15



При изучении влияния тетрациклинов на каталазу печени, проведенно в двух вариантах (*in vivo* — при введении препаратов крысам *per os* *in vitro* — при инкубации растворов тетрациклинов с гомогенатами печени) были получены на первый взгляд взаимно исключающие результаты.

В первом варианте после 5-дневного введения антибиотиков в дозе 100 мг/кг в день хлортетрациклин и тетрациклин снижали активность каталазы печени на 19,9 и 23,8% соответственно, а окситетрациклин такого действия практически не оказывал. Во втором варианте опыта, когда гомогенаты печени инкубировали с растворами тетрациклинов, взятых равных концентрациях, наиболее активным в отношении каталазы печени оказался окситетрациклин (табл. 2). Каждая цифра в таблице — средняя из 6 опытов.

Таблица 2  
Влияние тетрациклинов на активность каталазы печени  
*in vitro*

Антибиотик	Конц. антибиотика, мг/мл	Каталазн. число	<i>m</i>	<i>t</i>	Снижение, %
Хлортетрациклин	200,0	3,99	±0,23	4,3	26,4
Тетрациклин	200,0	3,98	±0,25	4,1	26,6
Окситетрациклин	200,0	2,99	±0,21	7,6	44,8
Контроль	—	5,42	±0,24	—	—

Кажущееся противоречие между результатами опытов *in vivo* и *in vitro* обусловлено закономерностями распределения тетрациклинов в организме, в частности — концентрацией их в печени. В опытах с гомогенатами органов<sup>(3)</sup> и перфузией изолированной печени растворами тетрациклинов<sup>(4)</sup> установлено, что в наибольшей степени этим органом связывается (а значит — и задерживается) хлортетрациклин, за ним следует тетрациклин и в значительно меньшей степени — окситетрациклин.

При изучении действия тетрациклинов на каталазу печени *in vivo* оказалась именно эта закономерность их распределения в организме. В опытах *in vitro*, при наличии равных концентраций тетрациклинов, проявилась более высокая активность окситетрациклина в отношении каталазы печени.

Сравнивая результаты изучения влияния тетрациклинов на каталазу крови и печени с учетом их распределения в организме, в первом случае мы можем говорить о высокой активности окситетрациклина, возможно специфической по сравнению с хлортетрациклином и тетрациклином; во втором случае это выражено далеко не так резко, но окситетрациклин и в отношении каталазы печени более активен, чем хлортетрациклин и тетрациклин.

Научно-исследовательский институт  
фармакологии и химиотерапии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
3 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Я. Кивман, Вторая научн. конфер. Ленингр. инст. антибиотиков, Тез. докл., Л., 1960, стр. 81. <sup>2</sup> А. Н. Бах, Р. С. Зубкова, В кн. Сборн. избр. тр. акад. Баха, М., 1937, стр. 411. <sup>3</sup> Г. Я. Кивман, Н. М. Смольникова, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 12, 68 (1959). <sup>4</sup> Г. Я. Кивман, Антибиотики, № 3, 42 (1956).

М. Г. КОЛПАКОВ

## ИЗМЕНЕНИЯ БЕЛКОВОГО СОСТАВА ПЛАЗМЫ КРОВИ ПОСЛЕ КЛИНИЧЕСКОЙ СМЕРТИ, ВЫЗВАННОЙ КРОВОПОТЕРЕЙ

(Представлено академиком А. Н. Бакулевым 27 XII 1960)

Во время умирания и клинической смерти, при остро развивающемся ислородном голодании, происходят значительные нарушения обмена веществ, отмечающиеся и на ранних этапах восстановительного периода. Дыхание заменяется анаэробным гликолизом, увеличивается количество неокисленных продуктов, уменьшается щелочной резерв крови, нарушается водный, азотистый и минеральный баланс (<sup>4, 11, 13, 15</sup> и др.).

Путем нормализации обмена удается несколько удлинить сроки клинической смерти, после которых возможно оживление, и улучшить течение восстановительного периода (<sup>3, 21</sup>).

Данные об изменении белкового состава крови при оживлении немногочисленны и далеко не исчерпывают всей сложности вопроса (<sup>12, 9, 10</sup>).

В настоящее время имеется основание полагать, что сдвиги в белковом составе крови отражают не только гомодинамические влияния, но и изменения обмена веществ и нейрогормональной регуляции.

Белки плазмы крови принимают непосредственное участие в поддержании постоянства внутренней среды организма. Они обеспечивают необходимый уровень онкотического давления и концентрацию высокоактивных веществ; витаминов, гормонов, антител (<sup>1, 16, 25</sup>). При многих патологических состояниях «белковое зеркало крови» существенно изменяется (<sup>5, 8</sup> и др.).

В работе приводятся материалы, в которых сравниваются результаты, полученные на животных разного вида.

**Методика.** Подопытными животными служили кошки и кролики. Клиническая смерть вызывалась кровопусканием. Для оживления использовалась гепаринизированная кровь того же животного. Оживление проводилось по методике В. А. Неговского без добавления к крови глюкозы и дренина. Кровь для анализа бралась в начале кровопускания и в раннем периоде оживления, через 5—10 мин. после появления самостоятельного дыхания. Белковый состав крови исследовался с помощью электрофореза на бумаге и рефрактометрии.

Электрофоретическое разделение белков проводилось в специальном аппарате с веронал-мединаловым буфером в течение 16 час. Форегаммы крашивались раствором бромфенолсинего (<sup>18</sup>). После отбеливания уксусной кислотой и высушивания бумажки разделялись на 5-миллиметровые полоски, краситель элюировался и фотометрировался в ФЭК-М с зеленым фильтром. Процентное соотношение фракций рассчитывалось путем математической обработки показателей оптической плотности поправкой на люесцентный эффект.

При анализе плазмы крови кошек и кроликов выявились различия. Белки плазмы кроликов отчетливо разделяются на четыре фракции: альбумины и  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -глобулины. В белках плазмы кошек отмечается большее количество фракций. Глобулины, как правило, делятся на шесть фракций, обозначенных нами как  $\alpha_1$ -,  $\alpha_2$ -,  $\alpha_3$ -,  $\beta_1$ -,  $\beta_2$ - и  $\gamma$ -глобулины (рис. 1, см. вклейку к стр. 856). Белки плазмы крови кошек обладают большей электрофоретической подвижностью, поэтому для их перемещения на то же расстояние требуется меньший градиент напряжения.

Таблица

Белковый состав плазмы крови кошек и кроликов ( $M \pm m$ )

	Альбу- мины	Глобулины			Белок общ.	Альбумины	Глобулины		
		$\alpha_{1-3}$	$\beta_{1-2}$	$\gamma$			$\alpha_{1-3}$	$\beta_{1-2}$	$\gamma$
		в процентах					в грамм-процентах		
Кош ки (n = 20)									
Исходные	50,4	18,5	15,7	15,4	7,20±0,15	3,64±0,11	1,31±0,06	1,13±0,05	1,12±0,05
После клиниче- ской смерти P	49,7	18,4	15,0	16,9	5,80±0,15 <0,001	2,88±0,09 <0,001	1,07±0,05 <0,001	0,87±0,05 <0,001	0,98±0,05 <0,001
Кро ли ки (n = 20)									
Исходные	62,9	9,3	10,8	17,0	6,20±0,10	3,88±0,10	0,58±0,03	0,68±0,03	1,06±0,05
После клиниче- ской смерти P	62,5	9,9	10,1	17,5	5,60±0,10 <0,001	3,50±0,08 <0,001	0,55±0,03 >0,1	0,54±0,03 <0,001	0,99±0,05 >0,05

Материалы об изменении белкового состава плазмы крови представлены в табл. 1. Поскольку исследовалась динамика изменений на одной той же группе животных, статистическая достоверность различий ( $P$ ) определялась разностным методом. В раннем периоде восстановления жизненных функций после клинической смерти содержание общего белка в крови уменьшается на 1,4 г-%. Это снижение идет главным образом за счет альбуминов и  $\beta$ -глобулинов и в меньшей степени —  $\alpha$ - и  $\gamma$ -глобулинов.

Под влиянием перенесенной клинической смерти количество общего белка в плазме крови у кроликов понижается главным образом за счет альбуминов и  $\beta$ -глобулинов (см. табл. 1).

Уменьшение  $\gamma$ -глобулиновой фракции не является статистически достоверным. Расчеты показывают, что понижение концентрации  $\beta$ -глобулинов в плазме крови под влиянием оживления может быть признано достоверным. При наличии в каждой группе по 20 опытов процент возможной ошибки меньше 5 ( $P < 0,05$ ). По мнению ряда авторов, для биологических исследований вероятность считается достаточной начиная с 95% (<sup>14</sup>). При обработке материала разностным методом, что в данном случае более правильно, разница в содержании  $\beta$ -глобулинов до и после оживления приобретает значение достоверной ( $P < 0,001$ ).

Уменьшение концентрации белка в плазме может быть следствием выхода его из сосудистого русла и поступления воды из тканевой жидкости в кровь. Для суждения об истинных изменениях следует учитывать объемные отношения плазмы и форменных элементов крови, определяемые с помощью гематокрита. Истинная концентрация белка в крови рассчитывается по формуле:  $B_k = (B_p \times O_p) : 100$ , где  $B_k$  — содержание белка в крови,  $B_p$  — содержание белка в плазме и  $O_p$  — объем плазмы крови (<sup>6</sup>, <sup>22</sup>).

Полученные после такого пересчета величины, характеризующие концентрацию белка в цельной крови, приведены в табл. 2.

Обращает на себя внимание общая тенденция в изменении белков крови у животных разного вида: более выраженное уменьшение  $\beta$ -глобулиновой фракции и альбуминов. Гемоконцентрация у оживляемых животных одинаково понижается в среднем на 5%.

Вместе с тем выявились и некоторые различия, заключающиеся в том, что у кошек меньше всего изменяется концентрация  $\gamma$ -глобулинов, а у кроликов —  $\alpha$ -глобулинов.

При оценке изменений «белкового зеркала крови» необходимо учитывать поступление воды из интерстициальной жидкости в сосудистое русло, выход мелкодисперсных белков из просвета сосудов в ткань и мобилизацию белка из тканей в кровь (<sup>23</sup>).

Сопоставление разницы в концентрации белков в плазме и в крови, рассчитанной с учетом числа гематокрита, позволило выявить действительные



## Изменения белкового состава крови при оживлении у кошек и кроликов

	Содержание в крови, г-%						Разница, % к исходн. уровню			
	кошки			кролики			кошки		кролики	
	исход-ное	после оживл.	P	исход-ное	после оживл.	P	в крови	в плазме	в крови	в плазме
белок общий	4,68	3,89	< 0,001	4,15	3,89	< 0,01	-17	-20	-6	-10
γ-глобулин	2,34	1,93	< 0,001	2,60	2,42	< 0,01	-18	-21	-7	-10
α-глобулин	0,87	0,72	< 0,001	0,40	0,39	> 0,1	-17	-17	-2	-5
β-глобулин	0,74	0,58	< 0,001	0,44	0,40	< 0,01	-22	-23	-9	-21
γ-глобулин	6,73	0,66	< 0,01	0,71	0,68	> 0,05	-10	-77	-4	-7

Изменения в количественном составе белковых фракций. У кошек по сравнению с кроликами концентрация белков в крови изменяется в большей степени, что является, по-видимому, выражением более сложной реакции на кровопотерю и последующее оживление.

Во время агонии, клинической смерти и оживления накапливается значительное количество недоокисленных продуктов обмена, повышающих проницаемость капилляро-соединительнотканых структур, в результате чего создаются предпосылки к выходу из сосудистого русла мелкодисперсных альбуминов и отчасти β-глобулинов. По данным Гауровитца (<sup>20</sup>), в β-глобулиновой фракции имеются белки с незначительным молекулярным весом. Исходя из указаний на возможную связь кортикоидов с β-глобулиновой фракцией крови (<sup>7</sup>, <sup>19</sup>), можно предполагать, что уменьшение β-глобулинов является выражением сдвигов, происходящих в нервно-гормональной регуляции при оживлении. Возможно, что уменьшение глобулиновой фракции в какой-то мере свидетельствует об усиленном расходовании кортикоидов, отмеченном при напряжении («стресс») (<sup>24</sup>).

Имеются основания предполагать, что в раннем периоде оживления, когда подкорковые образования и вышерасположенные отделы мозга находятся в состоянии глубокого торможения, достаточного пополнения расходуемых кортикоидов не происходит. Как известно, торможение центральной нервной системы задерживает мобилизацию гормональных факторов (<sup>12</sup>, <sup>17</sup>). Высказанные предположения послужили основанием для специального изучения влияния гипофизарно-надпочечниковой системы на изменения белкового состава крови при оживлении. Полученный материал будет предметом следующих сообщений.

Сталинский государственный институт  
усовершенствования врачей

Поступило  
4 V 1960

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. А. Анненков, *Вопр. мед. химии*, № 1 (1958). <sup>2</sup> Т. И. Беслекоев, *Врачебное дело*, № 12 (1952). <sup>3</sup> О. Н. Буланова, К. С. Киселева, *Патофизиол. и эксп. терапия*, № 2 (1959). <sup>4</sup> М. С. Гаевская, *Автореф. докт. диссертации*, М., 1956. <sup>5</sup> А. Е. Гуревич, *Лабораторное дело*, № 3 (1955). <sup>6</sup> Г. Д. Залеский, В кн. *Вопросы проницаемости кров. капилляров*, М., 1949. <sup>7</sup> В. С. Ильин, В. Титова, *Вопр. мед. химии*, 2, в. 4 (1956). <sup>8</sup> Б. С. Касавина, В. З. Горин, *Вопр. мед. химии*, 1, в. 2 (1955). <sup>9</sup> М. Г. Колпаков, В кн. *Матер. 2-го пленума патофизиол. Сибири*, Иркутск, 1958. <sup>10</sup> Ю. М. Левин, *Автореф. канд. диссертации*, Новосибирск, 1959. <sup>11</sup> Г. Л. Любан, *Автореф. докт. диссертации*, Алма-Ата, 1959. <sup>12</sup> Н. М. Михайлова, *Пробл. эндокринол. и гормонотерапии*, № 5 (1956). <sup>13</sup> В. А. Неговский, *Патофизиология и терапия агонии и клинической смерти*, М., 1956. <sup>14</sup> И. А. Ойвин, В кн. *Тр. Сталинабадского мед. инст.*, 21, в. 3 (1956). <sup>15</sup> И. Р. Петров, *Кислородное голодание головного мозга*, Л., 1949. <sup>16</sup> Г. В. Троцкий, *Биохимия*, 15, 426 (1950). <sup>17</sup> И. А. Эскин, *Патофизиол. и эксп. терапия*, № 4 (1957). <sup>18</sup> N. D. Cramer, A. Tiselius, *Biochem. Zs.*, 320, 273 (1950). <sup>19</sup> S. P. Colowick, S. T. Cori, M. W. Slein, *J. Biol. Chem.*, 168, 583 (1947). <sup>20</sup> Ф. Гауровитц, *Химия и биология белков*, ИЛ, 1953. <sup>21</sup> G. Laborit, A. Kind, *Anesth. et analg.*, 15, 1, 136 (1958). <sup>22</sup> E. M. Laudis, *Physiol. Rev.*, 14, 404 (1934). <sup>23</sup> И. Русняк М. Фельди и др., *Физиология и патология лимфообращения*, Будапешт, 1957. <sup>24</sup> Z. Selye, *J. Clin. Endocrinol.*, 6, 117 (1946). <sup>25</sup> A. Tiselius, E. A. Kabat, *J. Exp. Med.*, 69, 119 (1939).



Л. П. КОСИЧЕНКО

**ВЛИЯНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО ОСВЕЩЕНИЯ НА СУТОЧНЫЙ РИТМ  
МИТОТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭПИТЕЛИЯ РОГОВИЦЫ**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 24 I 1961)

Хотя многими исследователями описаны закономерные суточные колебания митотической активности в эпителии роговицы различных животных<sup>(2, 3, 6)</sup>, вопрос о факторах, обуславливающих эту периодичность, до сих пор остается нерешенным. В частности, несмотря на имеющиеся работы по выяснению зависимости суточной периодичности митозов от световых раздражителей<sup>(1, 5, 7, 8)</sup>, остается неясным вопрос об определяющей роли светового фактора в суточной периодичности митотической активности.

В связи с этим настоящая работа ставит своей целью выяснение характера суточной периодичности клеточных делений в эпителии роговицы животных, содержащихся в условиях непрерывного освещения различные по продолжительности сроки.

**Методика.** Исследование проведено на 115 мышах-самцах весом 18—20 г. Животных в продолжении опыта содержали в лабораторном помещении, состоявшем из двух комнат. В одну комнату помещали подопытных мышей и создавали условия непрерывного искусственного освещения с помощью люминесцентных ламп (дневное освещение). Во второй комнате содержали контрольных мышей и сохраняли условия естественной смены дня и ночи. Мыши были рассажены по 5 животных в клетке. Каждому сроку забоя соответствовало 5 контрольных и 5 подопытных мышей.

Для устранения влияния различных побочных факторов мы соблюдали следующие условия. Животных отсаживали в экспериментальное помещение за 6—8 дней до начала опыта. Кормление производили в одно и то же время суток (14—15 час.). Клетки с подопытными животными переносили в комнату с искусственным освещением утром.

Забой мышей производили не в опытной комнате, а в смежном помещении в определенные сроки: 20; 2; 8 и 14 час. Материал немедленно фиксировали в смеси Карнуа. Роговицы окрашивали гематоксилином по Караччи. Тотальные препараты просматривали при увел.  $90\times 7$  и составляли карту топографического распределения митозов. Митотический индекс определяли для всей роговицы и для отдельных ее зон — периферической и центральной.

Подопытных животных выдерживали в условиях непрерывного искусственного освещения в продолжении 0,5; 2,5 и 14,5 суток (указаны сроки до начала забоя животных).

**Результаты.** Данные по суточной периодичности митотической активности у подопытных и контрольных мышей представлены на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, в эпителии роговицы контрольных мышей суточная периодичность клеточных делений представлена максимумом митозов в утренние часы (8 час.), минимумом — в вечерние (20 час.), что полностью соответствует данным других авторов<sup>(1, 2, 6)</sup> и нашим предыдущим<sup>(3)</sup>. Разница между этими показателями статистически достоверна ( $P = 0,001$ ).

В то же время в эпителии роговицы животных, находившихся от 12 до 36 час. в условиях непрерывного искусственного освещения, произошло



нарушение суточного ритма клеточных делений, характерного для контрольных животных: время максимального количества митозов сдвинуто на ночные часы (2 часа). Минимум митозов у этих же животных отмечен, как и у контрольных, в вечерние часы (20 час.).

В последующие сроки (2,5 суток) время максимального митотического индекса у подопытных животных отмечено в 8 час. утра (рис. 1). Однако у животных, находившихся в условиях непрерывного освещения в течение 2,5 суток, изменилось время минимального количества клеточных делений. Минимум митозов прослежен в 2 часа ночи. Следует также отметить, что

при содержании животных в условиях непрерывного искусственного освещения в продолжении 2,5 суток вечерние митотические индексы (20 час.) были выше таковых у контрольных животных. В начале опыта различие между вечерними показателями в подопытной и контрольной группах статистически недостоверно ( $P = 0,26$ ), тогда как в конце опыта оно выражено резко и статистически достоверно ( $P = 0,001$ ). Одновременно с этим условия непрерывного освещения в течение 2,5 суток приводят к некоторому снижению максимального показателя митотической активности по сравнению с показателем контроля.

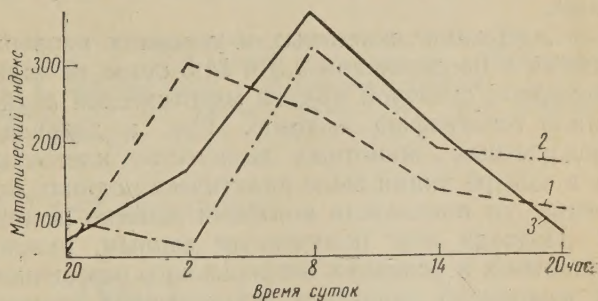


Рис. 1. Суточная периодичность митозов в условиях непрерывного освещения: 1—0,5 суток, 2—2,5 суток, 3—контроль

Изменения в световом режиме привели и к снижению среднесуточного количества клеточных делений в эпителии роговицы животных, находившихся на протяжении 0,5 и 2,5 суток в условиях непрерывного освещения. В первом случае это снижение составляло 10%, в другом 16%.

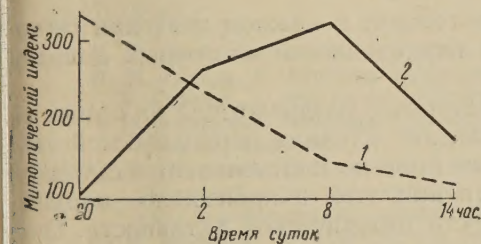


Рис. 2. Влияние непрерывного освещения на периодичность митозов (14,5 суток): 1—опыт, 2—контроль

контрольных животных повторял таковую прежнего опыта. В эпителии роговицы подопытных мышей заметно изменилась суточная периодичность клеточных делений (рис. 2). В противоположность контрольному показателю максимальное число клеточных делений у подопытных животных было отмечено в вечерние часы (20 час.). Разница между показателями в вечерние часы в подопытной и контрольной группах животных статистически достоверна ( $P = 0,00$ ). В эпителии роговицы подопытных животных, забитых в утренние (8 час.) и дневные часы (2 часа), митотический показатель был минимальным. Различие между максимальным и минимальным количеством митозов у подопытных животных статистически достоверно ( $P = 0,002$ ).

При этих изменениях в роговице животных, находившихся в условиях непрерывного искусственного освещения в продолжении 14,5 суток, среднесуточное количество митозов оставалось близким к показателю контроля. Среднесуточный митотический индекс у контрольных животных равен 219, у подопытных 208.



Что касается процентного соотношения фаз клеточных делений в эпителии роговицы животных, находившихся в условиях непрерывного освещения, то отметить в них закономерные сдвиги нам не удалось.

Изучая характер кривой суточного ритма митотической активности, мы произвели анализ данных топографического распределения митозов в эпителии роговицы.

При изучении всех контрольных показателей была отмечена зависимость топографического распределения клеточных делений от времени суток описанная ранее (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>). Так, например, в ночные часы (2 часа) митозов больше на периферии роговицы, в дневное время (14 час.) — в центральной зоне.

Содержание животных в условиях непрерывного искусственного освещения в продолжении 0,5 и 14,5 суток не только изменило характер закономерной суточной кривой митотической активности, но и частично нарушило топографию митозов. Так, в дневное время в эпителии роговицы подопытных животных количество клеточных делений на периферии и в центре ткани было практически одинаково. В ночные часы это соотношение от показателя контроля заметно не отличалось.

Подводя итог полученным данным, нужно отметить, что содержание животных в условиях непрерывного освещения уже через 12 час. приводило к изменению характера закономерной кривой суточного ритма митозов. По-видимому, условия непрерывного освещения являются не совсем обычным раздражителем для животного, организм которого уже вскоре реагирует на это воздействие. Суточная периодичность клеточных делений остается нарушенной и через 2,5 суток, хотя степень изменений выражена слабее. В условиях длительного непрерывного освещения (14,5 суток) суточная периодичность митозов носит глубокий характер нарушений. На этом сроке происходит смещение не только времени максимума клеточных делений, но и времени минимума.

Таким образом, полученные данные говорят о важном значении светового режима в определении суточной периодичности клеточных делений в эпителии роговицы белых мышей.

Можно предполагать, что действие светового раздражителя на суточный ритм митозов опосредовано. Так, устранение влияния периодической смены светового фактора в наших опытах не привело к сглаживанию суточной интенсивности клеточных делений, хотя при этом и произошло нарушение закономерной суточной периодичности митотической активности. Очевидно, существуют и другие факторы, характер влияния которых на митотическую активность остается пока не выясненным.

Институт экспериментальной патологии  
и терапии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
19 I 1961

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. А. Алов, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 11, 107 (1959). <sup>2</sup> М. Т. Гололов, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 9, 118 (1958). <sup>3</sup> Л. П. Косиченко, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 6, 98 (1960). <sup>4</sup> И. А. Уткин, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 7, 36 (1953). <sup>5</sup> И. А. Уткин, Л. П. Косиченко, ДАН, 134, № 1, 191 (1960). <sup>6</sup> R. Vasama, R. Vasama, Acta anat., 33, № 3, 230 (1958). <sup>7</sup> A. Carleton, J. anat., 68, 251 (1933). <sup>8</sup> Fortuyn van Leyden, Proc. Soc. Sciences Amsterdam, 19, 38 (1916).